Zur Kenntnis des Verhaltens reiner und gemischter Kohlenoxid- und Metall-π-Komplexe des Eisens, Kobalts und Nickels gegenüber verschiedenen Liganden

von

Werner Aquila

aus Nürnberg

1967

1967 № 142

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535718_0018

Zur Kenntnis des Verhaltens reiner und gemischter Kohlenoxid- und Metall-π-Komplexe des Eisens, Kobalts und Nickels gegenüber verschiedenen Liganden

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Werner Aquila
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt

von der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Erlangen-Nürnberg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 1967

Dekan: Universitäts-Professor Dr. K. Brodersen

1. Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. H. Behrens

2. Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. K. Brodersen

Meinen lieben Eltern in

Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens
ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens,
bin ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit,
für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen,
sowie für das mir stets entgegengebrachte
Wohlwollen zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. E. Lindner gilt mein Dank für die
Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren.

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil — Seite

I. Das Verhalten einiger Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe gegenüber Kaliumcyanid in flüssigem NH_3 1

II. Das Verhalten von $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ und $[Ni(CO)C_5H_5]_2$ gegenüber flüssigem NH_3 und Lösungen von KCN in flüssigem NH_3..... 7

III. Reaktionen von $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ mit ·Tripyridyl(2,2',2'') und 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan 11

IV. Darstellung einiger neuartiger Kobalt(+I)-tetracarbonylkobaltate(-I) 14

V. Darstellung einiger neuer Dicarbonyl-verbindungen des Kobalts 18

1. Umsetzungen von $Hg[Co(CO)_4]_2$ und $Cd[Co(CO)_4]_2$ mit P-Liganden 21
2. Umsetzungen von $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ 22
3. Versuche zur Oxydation und Reduktion der Dicarbonylverbindungen des Typs $[Co(CO)_2D]_2$ 28
4. Versuche zur Substitution der Carbonyl-kobaltate(-I) 30

VI. Diskussion der IR-Spektren 31

Experimenteller Teil — Seite

I. Arbeitsmethodik 37

II. Darstellung der Ausgangsverbindungen 39

III. Das Verhalten einiger Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe der 8. Gruppe gegenüber KCN in flüss. NH_3 42

1. Umsetzung von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$ mit KCN in flüss. NH_3 42

2. Umsetzung von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit KCN in flüss. NH_3 42

3. Umsetzung von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$ mit KCN in flüss. NH_3 43

IV. Das Verhalten von $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ und $[Ni(CO)C_5H_5]_2$ gegenüber NH_3 und Lösungen von KCN in flüss. NH_3 43

1. Umsetzung von $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ mit flüss. NH_3 43

2. Umsetzung von $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ mit KCN in flüss. NH_3 44

3. Umsetzung von $[Ni(CO)C_5H_5]_2$ mit flüss. NH_3 44

4. Umsetzung von $[Ni(CO)C_5H_5]_2$ mit KCN in flüss. NH_3 45

V. Umsetzungen von $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ mit Tripyridyl und 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan 46

1. Umsetzung von $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ mit tripy ... 46

2. Umsetzung von $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ mit DP 47

VI. Darstellung einiger neuartiger Kobalt(+I)-tetracarbonylkobaltate(-I) 47

1. Darstellung von $[Co(bipy)_3][Co(CO)_4]$..... 47

2. Darstellung von $[Co(phen)_3][Co(CO)_4]$ aus $[Co(CO)_2C_6H_8]_2$..... 49

3. Darstellung von $[Co(phen)_3][Co(CO)_4]$ aus $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ 50
4. Darstellung von $[Co(tripy)_2][Co(CO)_4]$ aus $[Co(CO)_2C_6H_8]_2$ 51
5. Darstellung von $[Co(tripy)_2][Co(CO)_4]$ aus $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ 52

VII. Darstellung einiger neuer Dicarbonylverbindungen des Kobalts 52

1. Umsetzungen von $Hg[Co(CO)_4]_2$ und $Cd[Co(CO)_4]_2$ mit P-Liganden 52
a) Darstellung von $Hg[Co(CO)_2DP]_2$ 52
b) Darstellung von $Hg[Co(CO)_2TP]_2$ 53
c) Darstellung von $Cd[Co(CO)_2DP]_2$ 54
2. Umsetzungen von $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ mit verschiedenen N- und P-Liganden 54
a) mit PPh_3 54
b) mit bipy 55
c) mit phen 55
d) mit DP 56
e) mit TP 57

VIII. Versuche zur Oxydation und Reduktion der Dicarbonylverbindungen 58

1. Umsetzungen von $[Co(CO)_2bipy]_2$ und $[Co(CO)_2phen]_2$ 58
2. Darstellung von JCo(CO)DP 58
3. Darstellung von $Na[Co(CO)_2DP]$ 59
4. Umsetzung von $Na[Co(CO)_2DP]$ mit $Hg(CN)_2$ .. 60

IX. Umsetzungen von $K[Co(CO)_4]$ und $K[Co(CO)_3PPh_3]$ mit KCN in flüss. NH_3 60

1. Umsetzung von $K[Co(CO)_4]$ mit KCN in flüss. NH_3 60

2. Umsetzung von $K[Co(CO)_3PPh_3]$ mit KCN in flüss. NH_3 61

Zusammenfassung 62

A l l g e m e i n e r T e i l

I. Das Verhalten einiger Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe der 8. Gruppe gegenüber Kaliumcyanid in flüssigem NH_3.

Seit der Entdeckung des Ferrocens durch Pauson und Kealy,[1] haben sich zahlreiche Autoren mit der Darstellung und dem Reaktionsverhalten der Metallocene beschäftigt. Im Gegensatz zu der früheren Annahme, daß im $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$ ein stark ungesättigtes Eisenatom vorliegt (Abb. 1),

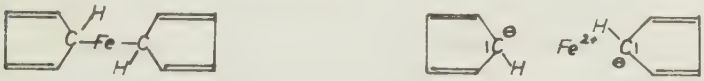


Abb. 1

haben spätere Arbeiten, insbesondere auch Röntgenstrukturuntersuchungen, zu einer grundsätzlich anderen Auffassung über den Bau und die Bindungsverhältnisse Anlaß gegeben. Diesen Ergebnissen zufolge bildet das zentrale Eisen(+II)-Ion mit je sechs π-Elektronen der beiden parallel zueinander liegenden Cyclopentadienylringe sechs oktaedrisch gerichtete Valenzen, wodurch Kryptonkonfiguration erreicht wird. In der Folgezeit konnten von fast allen Übergangselementen Cyclopentadienyl-Metall-π-Komplexe dargestellt werden, die, wie das Ferrocen, die in Abb. 2 wiedergegebene "Sandwich-Struktur" besitzen.

Abb. 2

---

1) P.L. Pauson u. F. Kealy, Nature (London) 168, 1039 (1951).

Bemerkenswerterweise liegt im Ferrocen ein außerordentlich stabiles Molekül vor, so daß alle Versuche, die Cyclopentadienylreste durch andere Gruppen, wie 1,10-Phenanthrolin oder CO (letzteres sogar unter 150 atm Druck) zu substituieren, fehlschlugen.[2)]

Dagegen sind eine Reihe von Reaktionen bekannt, bei denen der Grundtyp des Ferrocens erhalten bleibt und die Substitution an dem quasiaromatischen Cyclopentadienylring erfolgt; so ist das $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$ beispielsweise leicht Acylierungen nach Friedel-Crafts zugänglich.

In neueren Arbeiten konnte jedoch gezeigt werden, daß ein Austausch der Cyclopentadienylringe in dem analog gebauten $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ gegen andere Liganden verhältnismäßig leicht möglich ist. So konnten Olechowsky, McAlister und Clark [3)] durch Umsetzung von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit Triphenylphosphit und Kruck [4)] sowie Nixon [5)] mit Trifluorphosphin die entsprechenden totalsubstituierten Elementkomplexe $Ni[P(OC_6H_5)_3]_4$ bzw. $Ni(PF_3)_4$ darstellen.

In entsprechender Weise gelang es Behrens und Meyer,[6)] durch Austausch der Cyclopentadienylreste im Nickelocen gegen die N-Heterocyclen Bipyridyl(2,2') (bipy), 1,10-Phenanthrolin (phen) und Tripyridyl(2,2',2'') (tripy), sowie gegen die P-Liganden Triphenylphosphin (PPh_3), 1,2-Bis-(diphenylphosphin)äthan (DP) und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethylen)äthan (TP), die entsprechenden Ni(0)-Verbindungen unter relativ milden Reaktionsbedingungen und in guten Ausbeuten zugänglich zu machen.

---

2) E.O. Fischer u. W. Pfab, Z. Naturforschg. 7b, 377 (1952).
3) J.R. Olechowsky, C.G. McAlister u. R.F. Clark, Inorg. Chem. 4, 246 (1965).
4) Th. Kruck, persönliche Mitteilung.
5) J.F. Nixon, Chem. Comm. 1966, 34

Grundsätzlich andersartig verläuft die Umsetzung von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit flüssigem NH_3, bei der unter Erhaltung der formalen Oxydationszahl des Nickels das violette, salzartige $[Ni(NH_3)_6][(C_5H_5)_2]$ gebildet wird [6]. Ferrocen und Kobaltocen reagieren dagegen - auch bei höherer Temperatur - nicht mit flüssigem NH_3.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll nun in diesem Zusammenhang das Verhalten der genannten Metallocene des Eisens, Kobalts und Nickels gegenüber Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 untersucht werden. Wie sich hierbei gezeigt hat, nimmt die Reaktivität vom $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$ über das $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$ zum $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ zu. Erwartungsgemäß setzt sich das $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$ bei Raumtemperatur mit KCN in flüssigem NH_3 nicht um; auch bei 60° ist keine nennenswerte Reaktion zu beobachten und erst bei 120° bildet sich nach einigen Tagen gemäß,

$$Fe(C_5H_5)_2 + 6\ KCN \xrightarrow[\text{flüss. } NH_3]{120^\circ} K_4[Fe(CN)_6] + 2\ KC_5H_5\ ,$$

quantitativ $K_4[Fe(CN)_6]$ und KC_5H_5.

Im Gegensatz hierzu reagiert $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ bereits bei 0° innerhalb weniger Stunden in einer analog verlaufenden Umsetzung nach

$$Ni(C_5H_5)_2 + 4\ KCN \xrightarrow[\text{flüss. } NH_3]{0^\circ} K_2[Ni(CN)_4] + 2\ KC_5H_5.$$

Nachdem $(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$ und $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$ mit KCN in flüssigem NH_3 ebenfalls zu den entsprechenden Hexacyanometallaten(+II) $K_4[V(CN)_6]$ und $K_4[Cr(CN)_6]$ reagieren,[7] war es in diesem Zusammenhang naturgemäß von Interesse, wie weit es möglich ist,

---

6) H. Behrens u. K. Meyer, Z. Naturforschg. 21b, 489 (1966).

7) Nach unveröffentlichten Untersuchungen von H. Behrens u. H. Brandl.

durch Umsetzung von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$ mit KCN in flüssigem NH_3 den bisher unbekannten Hexacyanokomplex des Kobalts, $K_4[Co(CN)_6]$, darzustellen.

In der älteren Literatur ist diese Verbindung zwar verschiedentlich beschrieben worden, doch haben neuere magnetische und IR-spektroskopische Untersuchungen den Beweis erbracht, daß das aus Co(+II) - Salzen und wäßrigen Alkalicyanidlösungen gebildete Cyanokobaltat(+II) nicht das erwartete $K_4[Co(CN)_6]$ ist, sondern daß es sich hierbei um das mit dem $Mn_2(CO)_{10}$ isoelektronische $K_6[Co_2(CN)_{10}]$ handelt [8,9].

In Tab. 1 sind die bisher bekannten Cyanokobaltate der verschiedenen Oxydationsstufen sowie deren Eigenschaften kurz zusammengefaßt.

Tab. 1

Oxydationsstufe des Co	Komplex	Eigenschaften
0	$K_8[Co_2(CN)_8]$ [10,11]	braunviolett, pyrophor unlöslich in flüssigem NH_3, diamagnetisch
+I	$K_3[Co(CN)_4]$ [12]	
+II	$K_2[Co(CN)_4]$ [13] $K_6[Co_2(CN)_{10}]$ [8,9]	violett, unlöslich in flüssigem NH_3, diamagnetisch
+III	$K_3[Co(CN)_6]$	farblos, unlöslich in flüssigem NH_3, diamagnetisch

8) A.W. Adamson, J. Amer. chem. Soc. 73, 5710 (1951).
9) R. Nast, H. Ruppert-Meesche u. M. Helbig-Neubauer, Z. anorg. allg. Chem. 312, 314 (1961).
10) W. Hieber u. Chr. Bartenstein, Z. anorg. allg. Chem. 276, 12(1954)
11) W.P. Griffith u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1959, 2757.
12) G.W. Watt, J.L. Hall, G.R. Choppin u. P.S. Gentile, J. Amer. chem. Soc. 76, 373 (1954).
13) E. Müller u. W. Schluttig, Z. anorg. allg. Chem. 134, 327 (1924).

Bemerkenswerterweise treten die bisher bekannten Cyanokomplexe mit null- und zweiwertigem Kobalt, nämlich das von Adamson [8] bzw. Nast [9] dargestellte $K_6[Co_2(CN)_{10}]$ und das von Hieber und Bartenstein [10] erhaltene $K_8[Co_2(CN)_8]$ nicht monomer sondern dimer auf (Abb. 3 und 4)..

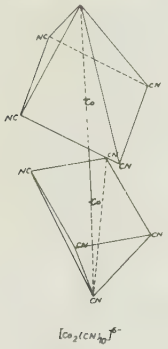


Abb. 3

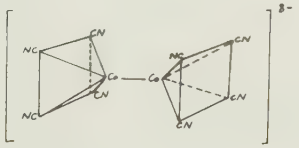


Abb. 4

Bringt man nun $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$ mit KCN in flüssigem NH_3 bei 60^o zur Reaktion, so erhält man eine tiefgelbe, in flüssigem NH_3 unlösliche, äußerst luftempfindliche Verbindung, die Kalium und Kobalt im Verhältnis 1:4 enthält.

Im Sinne des Schemas (Abb. 5)

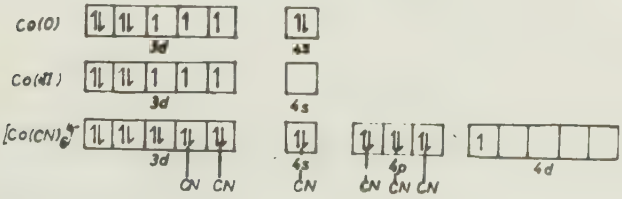


Abb. 5

müßte $K_4[Co(CN)_6]$ den Paramagnetismus eines ungepaarten Elektrons aufweisen. Die magnetischen Messungen der aus $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$ erhaltenen Verbindung waren indessen nicht ganz befriedigend. Zwar konnte ein Paramagnetismus dieser Größenordnung tatsäch-

lich festgestellt werden, jedoch war der gefundene Wert nicht einwandfrei reproduzierbar, da eine Reinigung der Verbindung wegen ihrer Unlöslichkeit in flüssigem NH_3 und ihrer Zersetzlichkeit in Wasser unmöglich ist.

Für die Annahme, daß es sich bei der Verbindung um $K_4[Co(CN)_6]$ handelt, spricht vor allem aber die langwellige Lage der CN-Valenzschwingungen im IR-Spektrum bei 1980 cm^{-1} und 1995 cm^{-1}, im gleichen Bereich also, wie beim $K_4[Cr(CN)_6]$.

Dagegen weist das $K_6[Co_2(CN)_{10}]$, das auch aus $CoBr_2$ und KCN in flüssigem NH_3 erstmals wasserfrei erhalten werden konnte, CN-Valenzschwingungen im Bereich von ca. 2070 cm^{-1} auf.

Somit kann festgestellt werden, daß bei den Umsetzungen von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$ und $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit KCN in flüssigem NH_3 die entsprechenden Cyanometallate(+II) $K_4[Fe(CN)_6]$ und $K_2[Ni(CN)_4]$ gebildet werden; im Falle des $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$ konnte die Existenz eines $K_4[Co(CN)_6]$ wahrscheinlich gemacht werden.

II. Das Verhalten von $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ und $[Ni(CO)C_5H_5]_2$ gegenüber flüssigem NH_3 und Lösungen von KCN in flüssigem NH_3.

Außer den reinen Metallocenen der Zusammensetzung $(\pi\text{-}C_5H_5)_2M$ sind bei verschiedenen Übergangsmetallen auch gemischte Kohlenoxid-Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe bekannt, u. a. auch vom Eisen, Kobalt und Nickel.

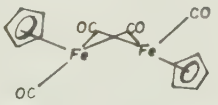
Besonders einfach gelingt die Darstellung des dimeren Cyclopentadienyl-dicarbonyl-eisens $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$, das sich beim Erhitzen von $Fe(CO)_5$ mit Dicyclopentadien in relativ guter Ausbeute bildet [14]. Sternberg und Wender [15] schlagen für den Reaktionsverlauf folgenden Mechanismus vor:

a) $C_5H_6 + Fe(CO)_5 \longrightarrow C_5H_6Fe(CO)_3 + 2\ CO$

b) $C_5H_6Fe(CO)_3 \longrightarrow C_5H_5Fe(CO)_2H + CO$

c) $2\ C_5H_5Fe(CO)_2H + C_5H_6 \longrightarrow [Fe(CO)_2C_5H_5]_2 + C_5H_8$.

Nach Untersuchungen von Noack [16] besitzt $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ folgende Struktur,



$[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$

d.h. zwei CO-Gruppen befinden sich in Brückenstellung zwischen den Eisenatomen.

In analoger Weise läßt sich das monomere $Co(CO)_2C_5H_5$ direkt aus $Co_2(CO)_8$ und C_5H_6 darstellen.[17] Eine andere Methode

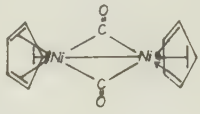
---

14) B.F. Hallam, O.S. Mills u. P.L. Pauson, J. inorg. nucl. Chem. 1, 313 (1955).

15) H.W. Sternberg u. J. Wender, Chem. Soc. spec. Publ. 13, 35 (1959).

geht vom $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$ aus, das mit CO unter Druck und bei höherer Temperatur umgesetzt wird [18].

Weniger übersichtlich verläuft dagegen die Bildung von $[Ni(CO)C_5H_5]_2$, das die in Abb. 7 wiedergegebene Struktur besitzt



$[Ni(CO)C_5H_5]_2$

Abb. 7

und im Gegensatz zu den beiden Kohlenoxid-Cyclopentadienyl-Komplexen des Eisens und Kobalts nicht aus dem entsprechenden Metallcarbonyl und Cyclopentadien entsteht. Vielmehr erfolgt die Darstellung im Verlauf einer Symproportionierungsreaktion aus $Ni(CO)_4$ und $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$. Als Nebenprodukt entsteht hierbei in größerer Menge auch ein dreikerniger Komplex der Zusammensetzung $Ni_3(CO)_2(C_5H_5)_3$ [19,20].

Im Anschluß an die Umsetzungen der reinen Cyclopentadienylverbindungen des Eisens, Kobalts und Nickels, soll nunmehr auch das Verhalten der beiden dimeren Kohlenoxid-Cyclopentadienyl-Komplexe $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ und $[Ni(CO)C_5H_5]_2$ gegenüber flüssigem NH_3 untersucht werden.

Während $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ bei Raumtemperatur mit flüssigem NH_3 nicht reagiert, setzt es sich bei 90° im Sinne der Gleichung

---

16) K. Noack, J. inorg. nucl. Chem. 25, 1383 (1963).
17) T.S. Piper, F.A. Cotton u. G. Wilkinson, J. inorg. nucl. Chem. 1, 165 (1955).
18) E.O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforschg. 10b, 354 (1955).
19) J.F. Tilney-Bassett, J. chem. Soc. (London) 1961, 577.
20) E.O. Fischer u. Chr. Palm, Chem. Ber. 91, 1725 (1958).

$$2\ [\overset{+I}{Fe}(CO)_2C_5H_5]_2 \ +\ 6\ NH_3 \xrightarrow[\text{flüss. } NH_3]{90^\circ} 2\ \overset{+II}{Fe}(C_5H_5)_2 + [\overset{+I}{Fe}(NH_3)_6][\overset{-II}{Fe}(CO)_4] \ +\ 4\ CO$$

um, d.h. es erfolgt Valenzdisproportionierung des formal einwertigen Eisens in Fe(+II) und Fe(-II).

Die Reaktionsprodukte lassen sich durch Waschen mit Benzol oder Cyclohexan, in denen $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$ leicht löslich ist, auf einfache Weise trennen. Allerdings kann das farblose $[Fe(NH_3)_6][Fe(CO)_4]$ nicht isoliert werden, da es nur unter NH_3-Atmosphäre beständig ist und außerordentlich leicht in braune, höchst pyrophore $[Fe(NH_3)_2][Fe(CO)_4]$ übergeht.

Ganz ähnlich verläuft auch die Umsetzung von $[Ni(CO)C_5H_5]_2$ mit flüssigem NH_3, das ebenfalls einer Valenzdisproportionierung unterliegt. Hierbei entsteht einerseits das schwerlösliche, violette, salzartig gebaute $[Ni(NH_3)_6][(C_5H_5)_2]$, das nur unter NH_3-Atmosphäre beständig ist und im Vakuum in das tiefgrüne $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ übergeht und andererseits vermutlich $Ni(CO)_2(NH_3)_2$, das bereits von Behrens und Zizlsperger [21] aus $Ni(CO)_4$ und flüssigem NH_3 bei tiefer Temperatur dargestellt werden konnte

$$[\overset{+I}{Ni}(CO)C_5H_5]_2 \ +\ 8\ NH_3 \longrightarrow [\overset{+II}{Ni}(NH_3)_6][(C_5H_5)_2] + \overset{0}{Ni}(CO)_2(NH_3)_2$$

und das oberhalb -25° in $[Ni(NH_3)_4][Ni_4(CO)_9]$ disproportioniert:

$$5\ Ni(CO)_2(NH_3)_2 \longrightarrow [Ni(NH_3)_4][Ni_4(CO)_9] + CO + 6\ NH_3.$$

Dampft man nämlich aus der gelben Lösung von $Ni(CO)_2(NH_3)_2$ in flüssigem NH_3 das Lösungsmittel ab und versetzt die acetonische Lösung des rotbraunen Rückstands mit einer solchen von Tetramethylammoniumjodid, so läßt sich $[(CH_3)_4]_2[Ni_4(CO)_9]$ ausfällen.

---

21) H. Behrens u. H. Zizlsperger, J. prakt. Chem. 14, 249 (1961).

Die Reaktion von $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ mit KCN in flüssigem NH_3 zwischen 0^o und 120^o führt zu keinen eindeutigen Ergebnissen; in allen Fällen konnte lediglich die Bildung von schwerlöslichem $K_4[Fe(CN)_6]$ nachgewiesen werden, die bei 120^o nahezu quantitativ ist.

Wesentlich übersichtlicher verläuft dagegen die Valenzdisproportionierung von $[Ni(CO)C_5H_5]_2$ mit Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 zu $K_2[Ni(CN)_4]$ und $K_2[Ni(CO)_2(CN)_2]$ unter gleichzeitiger Bildung von KC_5H_5, das durch Extraktion mit THF leicht entfernt werden kann.

$$[\overset{+I}{Ni}(CO)C_5H_5]_2 + 6\ KCN \longrightarrow K_2[\overset{+II}{Ni}(CN)_4] + K_2[\overset{0}{Ni}(CO)_2(CN)_2] + 2\ KC_5H_5.$$

Eine Trennung der beiden Cyanokomplexe ist sehr schwierig, jedoch konnte IR-spektroskopisch eindeutig die Bildung von $K_2[Ni(CN)_4]$ und $K_2[Ni(CO)_2(CN)_2]$ nachgewiesen werden.

$K_2[Ni(CO)_2(CN)_2]$ konnte im übrigen auch durch Umsetzung von $Ni(CO)_4$ mit KCN [22] bzw. $K_4[Ni(CN)_4]$ und CO [23], sowie aus $Ni(CO)_2$bipy und $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$ mit KCN [24] erhalten werden.

---

22) A.B. Burg u. J.Ch. Dayton, J. Amer. chem. Soc. 71, 3233 (1949).
23) R. Nast u. H. Roos, Z. anorg. allg. Chem. 272, 246 (1953).
24) H. Passauer, Diplomarbeit T.H. München (1961).

III. Reaktionen von $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ mit Tripyridyl(2,2',2'') und 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan.

Bekanntlich reagieren N-Liganden, wie Amine oder N-Heterocyclen, mit $Fe(CO)_5$ nicht, wie früher angenommen, zu den entsprechenden substituierten Eisenpentacarbonylderivaten, sondern, je nach Art des Liganden und der Reaktionsbedingungen, unter Valenzdisproportionierung zu ein- oder mehrkernigen Carbonylferraten.

So erhielten Hieber und Mitarbeiter [25, 26] bei Umsetzungen mit phen $[Fe(phen)_3][Fe_2(CO)_8]$ bzw. $[Fe(phen)_3][Fe_4(CO)_{13}]$ und mit Pyridin (pyr) $[Fe(pyr)_6][Fe_4(CO)_{13}]$ [27].

Erst vor kurzem ist es auch gelungen, durch UV-Bestrahlung im $Fe(CO)_5$ eine CO-Gruppe durch einzähnige N-Liganden zu substituieren, wobei im Falle des pyr $Fe(CO)_4$pyr gebildet wird [28].

Nachdem vom $Fe(CO)_5$ auch Substitutionsprodukte bekannt sind, in denen zwei CO-Gruppen durch andere Liganden, z.B. 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan ersetzt sind [29], ist die Tatsache besonders bemerkenswert, daß durch die Einwirkung von tripy auf $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ in Benzol bei 160° gemäß

$$[Fe(CO)_2C_5H_5]_2 + 2\ \text{tripy} \xrightarrow{160^\circ} 2\ Fe(CO)_2\text{tripy} + 2\ "C_5H_5"$$

erstmalig ein Derivat des $Fe(CO)_5$ mit zwei CO-Gruppen zugänglich gemacht werden konnte. Noch nicht aufgeklärt ist bei dieser Reaktion das Schicksal des substituierten C_5H_5-Restes.

---

25) W. Hieber u. J.G. Floss, Chem. Ber. 90, 1617 (1957).
26) W. Hieber u. F. Mühlbauer, Chem. Ber. 65, 1082 (1932).
27) W. Hieber u. R. Werner, Chem. Ber. 90, 278-86 (1957).
28) E.H. Schubert u. R.K. Sheline, Inorg. Chem. 1966, 1071.
29) T.A. Manuel, Inorg. Chem. 2, 854-58 (1963).

Das schwarze, kristalline, diamagnetische $Fe(CO)_2$tripy, das in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, löst sich mäßig in CH_2Cl_2 mit roter Farbe und erweist sich hierin als Nichtelektrolyt.

Auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen besitzt das $Fe(CO)_2$tripy die in Abb. 8 wiedergegebene Struktur einer trigonalen Bipyramide, in der sich die beiden CO-Gruppen in Äquatorialstellung befinden.

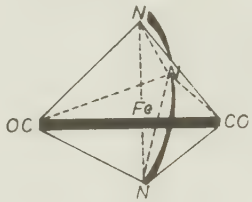


Abb. 8

$Fe(CO)_2$ tripy

Nachdem bisher nur oktaedrisch konfigurierte tripy - Metall - Komplexe bekannt sind, erscheint die Anordnung dieses Liganden in einer trigonalen Bipyramide besonders bemerkenswert.

Dagegen verläuft die Umsetzung des $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ mit dem zweizähnigen Phosphinliganden 1,2-Bis(diphenylphosphin)-äthan - ähnlich wie die Reaktion von $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ mit flüssigem NH_3 - unter Valenzdisproportionierung des formal einwertigen Eisens gemäß

$$[\overset{+I}{Fe}(CO)_2C_5H_5]_2 + DP \xrightarrow[\text{Cyclohexan}]{170^\circ} \overset{0}{Fe}(CO)_3DP + \overset{+II}{Fe}(C_5H_5)_2 + CO.$$

Aus dem entstehenden Reaktionsgemisch kann das Ferrocen mit Petroläther extrahiert werden, wobei die Tricarbonyl-

verbindung $Fe(CO)_3DP$, die sich vom $Fe(CO)_5$ durch Substitution von zwei CO-Gruppen ableitet, zurückbleibt. Sie erweist sich als identisch mit der von Manuel [29] dargestellten Verbindung.

IV. Darstellung einiger neuartiger Kobalt(+I)-tetracarbonyl-kobaltate(-I).

Bekanntlich vermag sich $Co_2(CO)_8$ mit komplexen Liganden

1. unter Valenzdisproportionierung und
2. unter Substitution

umzusetzen.

Welche der beiden Reaktionen nun erfolgt, hängt außer von der Art des Komplexbildners auch vom Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur ab.
Im allgemeinen bewirken solche Liganden Valenzdisproportionierung, die sich durch starke Elektronendonor- und relativ geringe Acceptoreigenschaften auszeichnen, also vornehmlich N- und O-Basen sowie Isonitrile.

N-Liganden, wie NH_3, aliphatische und aromatische Amine sowie N-Heterocyclen reagieren mit $Co_2(CO)_8$ zu Verbindungen der allgemeinen Formeln

$$[CoL_6][Co(CO)_4]_2$$
$$[CoD_3][Co(CO)_4]_2$$
$$[CoT_2][Co(CO)_4]_2$$

(L = NH_3 [30, 31], Methylamin [32], Dimethylamin [33]; Pyridin [33,34,35], D = Äthylendiamin [32], o- und p-Phenylendiamin [36], T = Diäthylendiamin [36], Tripyridyl(2,2',2'') [37]

---

30) W. Hieber, J. Sedlmeier u. W. Abeck, Chem. Ber. 86, 700-10(1953).
31) W. Hieber u. H. Schulten, Z. anorg. allg. Chem. 232, 17-28(1937).
32) W. Hieber u. J. Sedlmeier, Chem. Ber. 87, 25-34 (1954).
33) H.W. Sternberg, J. Wender, R.A. Friedel u. M. Orchin, J. Amer. chem. Soc. 75, 3148-52 (1953).
34) W. Hieber, F. Mühlbauer u. E.A. Ehmann, Chem. Ber. 65, 1090-1101 (1932).

In gleicher Weise verlaufen auch die Disproportionierungen mit Nitrilen (z.B. Aceto- und Benzonitril), sowie mit O-Basen (z.B. H_2O, Alkohole, Äther, Ketone).

Isonitrile nehmen bei den Reaktionen mit $Co_2(CO)_8$ eine gewisse Sonderstellung ein, indem hierbei nicht, wie sonst üblich, hexakoordinierte Co(+II)- sondern Penta-isonitril-Kobalt(+I) - Kationen gebildet werden. Die so erhaltenen Verbindungen besitzen die allgemeine Zusammensetzung

$$[\overset{+I}{Co}(CN\text{-}R)_5]\,[\overset{-I}{Co}(CO)_4]$$

(R-NC = Methyl-[38,39], Phenyl-[38] und p-Tolylisonitril [39]).

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich die Substitutionsprodukte des $Co_2(CO)_8$, die nur vier CO-Gruppen im Molekül, d.h. zwei Mole CO/ g-Atom Co, enthalten, wie z.B. das vom Fischer und Fröhlich [40] dargestellte $[Co(CO)_2C_6H_8]_2$ (C_6H_8 = Cyclohexadien(1,3)) bei Umsetzungen mit N-Liganden verhalten.

Der genannte Dicarbonyl-dien-Komplex erscheint für solche Untersuchungen besonders geeignet, da in diesem - im Gegensatz zu den Cyclopentadienyl-Kohlenoxid-Komplexen - das Metall ja die formale Oxydationszahl 0 einnimmt und daher ein relativ leichter Austausch des Diens gegen andere Liganden zu erwarten ist.

---

35) W.F. Edgell, C. Magee u. G. Gallup, J. Amer. chem. Soc. 78, 4185-88 (1956).
36) W. Hieber u. R. Wiesboeck, Chem. Ber. 91, 1146-55 (1958).
37) W. Aquila, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1964.
38) W. Hieber u. E. Böckly, Z. anorg. allg. Chem. 262, 344-52 (1950)
39) W. Hieber u. J. Sedlmeier, Chem. Ber. 87, 789-92 (1954).
40) W. Fröhlich, Dissert. Universität München (1961).

Setzt man nun $[Co(CO)_2C_6H_8]_2$ mit bipy in Benzol bei 80° um, so kristallisiert bereits nach wenigen Stunden aus der anfangs gelben Lösung eine blauschwarze Verbindung aus, die sich in polaren organischen Lösungsmitteln, wie THF, Aceton oder Alkohol mit tief tintenblauer Farbe löst. Solche Lösungen zeigen deutliche elektrische Leitfähigkeit und entwickeln mit verdünnten Mineralsäuren $HCo(CO)_4$. Im IR-Spektrum tritt im Bereich der CO-Valenzschwingungen eine scharfe Absorptionsbande bei 1888 cm^{-1} auf, die für das Vorliegen eines $[Co(CO)_4]^-$ - Anions charakteristisch ist.

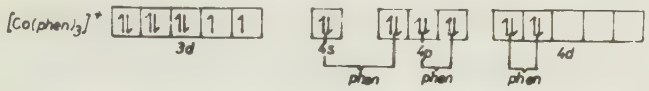
Aus diesen Eigenschaften und der Analyse der erhaltenen Verbindung geht hervor, daß sich bei der Umsetzung von $[Co(CO)_2C_6H_8]_2$, ähnlich wie bei den Reaktionen von $Co_2(CO)_8$ mit Isonitrilen, eine Valenzdisproportionierung abspielt, die zur Bildung von Tris[bipyridyl(2,2')kobalt(+I)] - Kationen und Tetracarbonylkobaltat(-I) - Anionen führt.

Analog zusammengesetzte Verbindungen erhält man, wenn man bei den Umsetzungen an Stelle von bipy, phen oder tripy verwendet, wobei in praktisch quantitativen Ausbeuten die bisher noch nicht bekannten Verbindungen $[Co(phen)_3][Co(CO)_4]$ bzw. $[Co(tripy)_2][Co(CO)_4]$ gebildet werden.

Die extrem luftempfindlichen Verbindungen, deren Darstellung man zweckmäßigerweise von vornherein in unpolaren organischen Lösungsmitteln (Benzol, Cyclohexan) vornimmt, weisen einen Paramagnetismus von 2,73 - 2,76 B.M. entsprechend zwei ungepaarten Elektronen auf.

Nach der valence-bond - Theorie ergibt sich für $[Co(phen)_3]^+$

und das mit ihm isoelektronische $Ni(phen)_3^{2+}$ - Kation das folgende Schema:



Die Verbindungen $[Co(bipy)_3][Co(CO)_4]$, $[Co(phen)_3][Co(CO)_4]$ und $[Co(tripy)_2][Co(CO)_4]$ sind in polaren organischen Solventien, wie THF, Aceton, Alkohol mit charakterischen, intensiven Farben löslich, die der Eigenfarbe des betreffenden Kations entsprechen:

$Co(bipy)_3^+$	$Co(phen)_3^+$	$Co(tripy)_2^+$
tiefblau	grüngelb	violett

$[Co(tripy)_2][Co(CO)_4]$ bildet sich im übrigen auch bei der Umsetzung von $[Co(CO)_2(nor\text{-}C_7H_8)]_2$ mit tripy.

($nor\text{-}C_7H_8$ = Norbornadien).

V. Darstellung einiger neuer Dicarbonylverbindungen des Kobalts.

Während, wie im letzten Abschnitt dargelegt, bei den Umsetzungen von $Co_2(CO)_8$ mit Liganden, die starke Donor- und geringe Acceptoreigenschaften aufweisen, im allgemeinen Valenzdisproportionierung erfolgt, sind für erfolgreiche Substitutionsreaktionen solche Liganden Voraussetzung, die über gute Acceptoreigenschaften verfügen, wie sie Phosphine, Arsine, Stibine, aber auch Alkene und Alkine besitzen.

So stellten Piper, Cotton und Wilkinson [41] durch Einwirkung von Cyclopentadien auf $Co_2(CO)_8$ das monomere $C_5H_5Co(CO)_2$ her, das gleichzeitig auch von Fischer und Jira [42] erhalten werden konnte. Ebenfalls unter Bildung von - meist dimeren - Dicarbonylverbindungen verlaufen die Umsetzungen mit einer Reihe von Dienen, wie Cyclohexadien(1,3) [43,44], Norbornadien [43] oder Dimethylbutadien [35]. Dagegen reagieren Alkine mit $Co_2(CO)_8$ fast immer unter Bildung von Dikobalthexacarbonyl-alkin - Verbindungen des Typs $Co_2(CO)_6L_2$ (L = Acetylen, [45] Butin [46], Pentin [47], Isopropenylacetylen [46], Hexin-(3) [45], Heptin-(1) [45], Octadiin-(1,7) [46], Phenylacetylen [46,48], Diphenylacetylen [45], Butin-(2)-diol-(1,4) [46]).

---

41) T.S. Piper, F.A. Cotton u. G. Wilkinson, J. inorg. nucl. Chem. 1, 164-74 (1955).
42) E.O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforschg., 10b, 355 (1955).
43) G. Winkhaus u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1961, 602.
44) W. Fröhlich, Dissert. Universität München 1961.
45) H.W. Sternberg u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 76, 1457-58 (1956).
46) H. Greenfield u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 78, 120-24(1956)
47) R. Markby u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 80, 6529-33 (1958).
48) O. Vohler, Chem. Ber. 91, 1161-64 (1958).

Bei der Einwirkung von Phosphinen, Arsinen und Stibinen auf $Co_2(CO)_8$ erfolgt ebenfalls CO-Substitution unter Bildung von Verbindungen des Typs $Co_2(CO)_6L_2$ (L = $P(C_2H_5)_3$ [49], PPh_3 [49,50], $P(C_6H_{11})_3$ [49], $P(OC_2H_5)_3$ [49], $AsPh_3$ [49], $SbPh_3$ [49]).

In gleicher Weise verhält sich $Hg[Co(CO)_4]_2$ gegenüber den oben genannten Liganden, wobei, im Gegensatz zu den Umsetzungen mit N-Basen, das Hg im Molekül verbleibt.
Die analoge Cadmiumverbindung $Cd[Co(CO)_4]_2$ reagiert mit den stärkeren Phosphin-, Arsin- und Stibinliganden PPh_3, $AsPh_3$ und $SbPh_3$ ebenfalls unter Substitution von 1 Mol CO/g-Atom Co unter Erhaltung des Formeltyps [51],

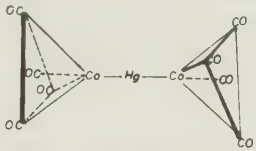


Abb. 10

$Hg[Co(CO)_4]_2$

während mit dem schwächeren Liganden $P(C_2H_5)_3$ lediglich Adduktbildung erfolgt [52].
Alle diese Versuche mit Phosphinen, Arsinen und Stibinen haben gezeigt, daß es nicht möglich ist, mehr als 1 Mol CO/g-Atom Co zu substituieren, auch dann nicht, wenn man die Liganden im Überschuß verwendet.

---

49) W. Hieber u. W. Freyer, Chem. Ber. 93, 462-67 (1960).
50) W. Reppe u. W.J. Schweckendieck, Liebigs Ann. 560, 104-16 (1948).
51) H. Stammreich, K. Kawai u. O. Sala, J. Phys. Chem. 35, 2175 (1961).
52) W. Hieber u. R. Breu, Chem. Ber. 90, 1259-69 (1957).
53) R.G. Hayter, J. Amer. chem. Soc. 86, 823-28 (1964).

Versuche mit zweizähnigen Liganden, die in letzter Zeit beschrieben wurden, führen ebenfalls wieder zu Monosubstitutionsprodukten bzw. es erfolgt Valenzdisproportionierung des $Co_2(CO)_8$.

So reagiert 1,1,2,2-Tetraphenyldiphosphin unter Aufspaltung der P-P - Bindung zu einer dimeren Tricarbonylverbindung des Kobalts, in der die CO-Brücken durch Phosphinbrücken ersetzt sind [53]:

$$Co_2(CO)_8 + (C_6H_5)_2P\text{-}P(C_6H_5)_2 \longrightarrow (CO)_3Co\begin{smallmatrix}\diagup PPh_2 \\ \diagdown PPh_2\end{smallmatrix}Co(CO)_3 + 2\ CO.$$

Nach Sacco [54] erfolgt bei der Umsetzung von $Co_2(CO)_8$ mit 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan dagegen Valenzdisproportionierung nach

$$3\ Co_2(CO)_8 + 6\ DP \longrightarrow 2\ [Co_2(CO)_4(DP)_3]\,[Co(CO)_4]_2 + 4\ CO.$$

Somit ist es charakteristisch, daß auch mit zweizähnigen Phosphinen jeweils nur 2 Mol CO/ Mol $Co_2(CO)_8$ substituiert werden können.

Dagegen gelang es in den letzten Jahren, Dicarbonylverbindungen des Kobalts mit Co(+I) und Co(-I) darzustellen.
So erhielten Hieber und Duchatsch [55] bei der Umsetzung von $ClCo(CO)_3PPh_3$ mit PPh_3 unter Substitution eines weiteren Mols CC die entsprechende Dicarbonylverbindung gemäß

$$ClCo(CO)_3PPh_3 + PPh_3 \longrightarrow ClCo(CO)_2(PPh_3)_2 + CO.$$

Auf dem gleichen Weg konnte auch die analoge Triphenylphosphitverbindung gewonnen werden.
Sacco [56] stellte auf ähnlichem Weg die entsprechenden Jod- bzw. Bromverbindungen $JCo(CO)_2(PPh_3)_2$ bzw. $BrCo(CO)_2(PPh_3)_2$ dar.
Die genannten Verbindungen, die sich als Nichtelektrolyte erweisen, besitzen auf Grund IR-spektroskopischer Unter-

54) A. Sacco, Gazz. chim. Ital. 93, 698-707 (1963).
55) W. Hieber u. H. Duchatsch, Chem. Ber. 98, 2530 (1965).

suchungen trigonal bipyramidale Struktur.

Hieber und Duchatsch [57] konnten weiterhin zeigen, daß bei der Reduktion von $ClCo(CO)_2(PPh_3)_2$ und $ClCo(CO)_2(POPh_3)_2$ mit Natriumamalgam in THF Reduktion zu den entsprechenden Co(-I) - Verbindungen erfolgt, die ionisch gebaut sind und mit 2 Molen THF kristallisieren.

$$ClCo(CO)_2L_2 + 2\,Na \longrightarrow Na[Co(CO)_2L_2] + NaCl.$$

1. Umsetzungen von $Hg[Co(CO)_4]_2$ und $Cd[Co(CO)_4]_2$ mit P-Liganden.

Wie bereits eingangs dargelegt, reagiert $Co_2(CO)_8$ mit 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan (DP) unter Valenzdisproportionierung zu $[Co_2(CO)_4(DP)_3][Co(CO)_4]_2$. Dies ist insofern bemerkenswert, als einzähnige Phosphin-, Arsin- und Stibinliganden mit $Co_2(CO)_8$ im allgemeinen echte Substitutionsverbindungen liefern.

Es konnte nunmehr gezeigt werden, daß $Hg[Co(CO)_4]_2$ mit einem geringen Überschuß an DP unter Entbindung von 2 Mol CO / g-Atom Co in glatter Reaktion $Hg[Co(CO)_2DP]_2$ gibt. Die Umsetzung erfolgt bei 50° und ist innerhalb einer Stunde beendet, wobei aus der anfangs orangeroten Lösung gleichfarbige Kristalle ausfallen, die in allen gängigen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind. Wie aus analytischen und IR-spektroskopischen Befunden hervorgeht, handelt es sich hierbei eindeutig um eine Substitutionsverbindung des $Hg[Co(CO)_4]_2$.

In völlig analoger Weise verläuft auch die Umsetzung von

56) A. Sacco, Gazz. chim. Ital. 93, 542 (1963).
57) W. Hieber u. H. Duchatsch, Chem. Ber. 98, 2933 (1965).

$Hg[Co(CO)_4]_2$ mit dem dreizähnigen Phosphinliganden $CH_3C(CH_2PPh_2)_3$, der in diesem Fall nur zweizähnig fungiert. Unter Entbindung von 2 Mol CO / g-Atom Co erhält man demgemäß $Hg[Co(CO)_2TP]_2$.

Im Falle des $Cd[Co(CO)_4]_2$ entstehen bei der Umsetzung mit DP unter den obigen Bedingungen in Aceton als Lösungsmittel zitronengelbe Blättchen von $Cd[Co(CO)_2DP]_2$, die ebenfalls in sämtlichen gängigen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind.

Die genannten Reaktionen lassen sich somit durch die allgemeine Gleichung

$$M[Co(CO)_4]_2 + 2\,L \longrightarrow M[Co(CO)_2L]_2 + 4\,CO,$$

(M = Hg, Cd; L = DP, TP)

zusammenfassen. Das zu erwartende CO konnte bei sämtlichen Versuchen quantitativ gefunden werden.

2. Umsetzungen von $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$.

($nor\text{-}C_7H_8$ = Norbornadien)

Nachdem es somit gelungen war, auf einfache Weise zu Disubstitutionsverbindungen des $Hg[Co(CO)_4]_2$ bzw. $Cd[Co(CO)_4]_2$ zu gelangen, war die Frage nach der Existenz von Dicarbonylderivaten des $Co_2(CO)_8$ naheliegend. Wegen seiner großen Neigung zur Valenzdisproportionierung ist das dimere Carbonyl selbst als Ausgangsverbindung für diesen Zweck allerdings nicht geeignet.

Für solche Versuche mußte daher eine Verbindung herangezogen werden, die die beiden folgenden Bedingungen erfüllt:

1. muß es sich um ein substituiertes Kobaltcarbonyl handeln, in dem bereits zwei Mol CO / g-Atom Co ersetzt sind, da solche Verbindungen nicht mehr in der Lage sind, die normale "Basenreaktion" unter Bildung hexakoordinierter Co(+II) - Kationen und $[Co(CO)_4]^-$ - Anionen einzugehen.
2. muß sich der Substituent unter möglichst milden Reaktionsbedingungen durch einen P- oder N-Liganden ersetzen lassen.

Diese Voraussetzungen sind speziell beim $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ gegeben, das sich z.B. mit einer stöchiometrischen Menge von bipy in unpolaren organischen Lösungsmitteln bei 80° nach etwa 10-stündiger Reaktionsdauer in fast quantitativen Ausbeuten zu $[Co(CO)_2bipy]_2$ umsetzt:

$$[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2 + 2\ bipy \xrightarrow{Benzol} [Co(CO)_2bipy]_2 + 2\ nor\text{-}C_7H_8.$$

Das freigesetzte Norbornadien läßt sich bei diesen Versuchen ohne weiteres gaschromatographisch nachweisen.

Da das in Form schöner, blauschwarz glänzender Kristalle anfallende $[Co(CO)_2bipy]_2$ in Benzol und THF nur sehr wenig, in den übrigen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist, konnten Molekulargewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen nicht durchgeführt werden. Jedoch lassen der beobachtete Diamagnetismus sowie das IR-Spektrum den Schluß zu, daß im $[Co(CO)_2bipy]_2$ die gleiche Ligandenanordnung wie in dem später beschriebenen und besonders genau untersuchten $[Co(CO)_2DP]_2$ vorliegt.

Setzt man $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ unter den gleichen Bedingungen mit phen um, so erhält man in analoger Weise, jedoch nur in 40-50 %iger Ausbeute, $[Co(CO)_2phen]_2$.

Daß die Reaktion in diesem Fall nicht quantitativ verläuft, ist darauf zurückzuführen, daß außer der CO-Substitution noch eine Valenzdisproportionierung unter Bildung von $[Co(phen)_3][Co(CO)_4]$ erfolgt, das im Gegensatz zum $[Co(CO)_2phen]_2$ in THF sehr leicht mit grüngelber Farbe löslich ist.

Nach dem gründlichen Waschen des Reaktionsgemisches mit warmem THF erhält man das analysenreine, diamagnetische $[Co(CO)_2phen]_2$, in dem auf Grund des IR-Spektrums die gleichen Bindungsverhältnisse wie in der analogen Bipyridylverbindung vorliegen.
Bemerkenswert ist, daß alle Versuche, den Dienliganden durch tripy zu ersetzen, fehlschlugen. Selbst unter den schonendsten Reaktionsbedingungen konnte die Bildung von $[Co(CO)_2tripy]_2$ bzw. $[Co(CO)tripy]_2$ nicht beobachtet werden; vielmehr erfolgt in diesem Fall ausschließlich Valenzdisproportionierung zu $[Co(tripy)_2][Co(CO)_4]$.

Mit der Darstellung von $[Co(CO)_2bipy]_2$ und $[Co(CO)_2phen]_2$ ist es erstmals gelungen, echte Di-substitutionsprodukte des $Co_2(CO)_8$ zu erhalten.

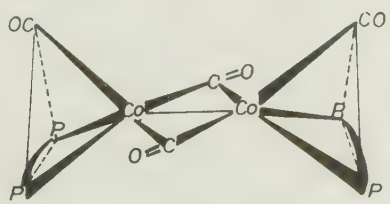
Wie bereits auf S. 20 erwähnt, erhält man bei der Reaktion von $Co_2(CO)_8$ mit DP nicht, wie zu erwarten wäre, die entsprechend substituierte Dicarbonylverbindung des Kobalts, sondern unter Valenzdisproportionierung $[Co_2(CO)_4(DP)_3][Co(CO)_4]_2$.[54]

Jedoch legten die erfolgreich verlaufenen Reaktionen des $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ mit den beiden N-Heterocyclen bipy und phen die Vermutung nahe, daß auch bei den Umsetzungen mit zweizähnigen Phosphinliganden echte Substitutionsverbindungen

des $Co_2(CO)_8$ entstehen könnten. Diese Vermutung konnte durch entsprechende Versuche voll bestätigt werden.

Setzt man nämlich $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ mit einer stöchiometrischen Menge von 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan um, so erhält man nach zwölfstündiger Reaktionsdauer bei 80° in nahezu quantitativer Ausbeute eine purpurfarbene, kristalline Verbindung, die sich in Benzol, Aceton, THF, CH_2Cl_2 und CS_2 mit rotbrauner Farbe löst, in aliphatischen und cycloaliphatischen Lösungsmitteln dagegen praktisch unlöslich ist. An der Luft ist die Substanz verhältnismäßig stabil, die Lösungen sind etwas empfindlicher.
Auf Grund der Analyse, der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung, des gemessenen Diamagnetismus, der Leitfähigkeitsmessung sowie des IR-Spektrums handelt es sich bei dieser Verbindung um $[Co(CO)_2DP]_2$.

Beim Abkühlen unter -78° zeigt sie eine deutliche Verschiebung der Farbe von purpurrot nach hellrot, die beim Erwärmen auf etwa -50° rasch wieder in die Ausgangsfarbe übergeht. Offenbar handelt es sich bei diesem Effekt um eine Umlagerung der bei Raumtemperatur in der cis-Form vorliegenden Verbindung in die trans-Form (Abb. 11)



cis- $[Co(CO)_2DP]_2$

Schließlich setzt sich auch das tritertiäre Phosphin TP mit $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ unter Substitution des Diens gemäß

$$[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2 + 2\ TP \longrightarrow [Co(CO)_2TP]_2 + 2\ nor\text{-}C_7H_8$$

um, wobei der Phosphinligand nur zweizähnig reagiert.

Das hellbraune, diamagnetische $[Co(CO)_2TP]_2$, das ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie $[Co(CO)_2DP]_2$ aufweist, ist, wie Molekulargewichtsbestimmungen gezeigt haben, dimer strukturiert und besitzt den gleichen räumlichen Bau wie die analog zusammengesetzten Verbindungen mit bipy, phen und DP.

In Tab. 2 sind die Eigenschaften der Substitutionsverbindungen und der Valenzdisproportionierungsprodukte, die aus $[Co(CO)_2C_6H_8]_2$ und $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ erhalten werden können, zusammengestellt.

Tabelle 2

Verbindung	Löslichkeit	Lösungsfarbe	Luftempfindlichkeit
$[Co(CO)_2bipy]_2$	sehr gering in heißem Benzol	blau	relativ gering
$[Co(CO)_2phen]_2$	sehr gering in heißem Benzol	blaugrün	relativ gering
$[Co(CO)_2DP]_2$	leicht in Benzol, THF, Aceton, CS_2 CH_2Cl_2	rotbraun	sehr gering
$[Co(CO)_2TP]_2$	leicht in Benzol, THF, Aceton, CS_2, CH_2Cl_2	rotbraun	sehr gering
$[Co(bipy)_3][Co(CO)_4]$	sehr leicht in THF, Aceton, Alkohol	tintenblau	extrem
$[Co(phen)_3][Co(CO)_4]$	sehr leicht in THF, Aceton, Alkohol	gelbgrün	sehr
$[Co(tripy)_2][Co(CO)_4]$	sehr leicht in THF, Aceton, Alkohol	violett	sehr
$[Co_2(CO)_4(DP)_3]$ $[Co(CO)_4]_2$	rel. gering in Benzol, gut in Aceton	gelbbraun	gering

Setzt man bei den Reaktionen von $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ an Stelle der zwei- und dreizähnigen einzähnige Liganden, wie Pyridin, CN^- oder Isonitril ein, so erfolgt keinerlei Austausch des Diens, vielmehr tritt bei höherer Temperatur rasch Zersetzung der Ausgangsverbindung ein. Lediglich mit PPh_3 konnte die Bildung von $[Co(CO)_3PPh_3]_2$ beobachtet werden, das schon früher dargestellt wurde [50]

$$3\ [Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2 + 4\ PPh_3 \longrightarrow 2\ [Co(CO)_3PPh_3]_2 + 2\ Co + 6\ nor\text{-}C_7H_8\ .$$

Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, daß $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ mit den N-Heterocyclen bipy und phen sowie mit DP und TP unter Bildung neuartiger Verbindungen des Typs $[Co(CO)_2D]_2$ (D = bipy, phen, DP, TP) reagiert, die auf Grund ihrer Eigenschaften als echte Substitutionsprodukte des $Co_2(CO)_8$ aufzufassen sind.

3. Versuche zur Oxydation und Reduktion der Dicarbonylverbindungen des Typs $[Co(CO)_2D]_2$.

Zur Charakterisierung der Dicarbonylverbindungen des Typs $[Co(CO)_2D]_2$ (D = bipy, phen, DP, TP) soll nun weiterhin noch versucht werden, diese mit geeigneten Oxydations- und Reduktionsmitteln umzusetzen. Dies erscheint deswegen aussichtsreich, weil das Kobalt sowohl in pentakoordinierten Co(+I) - als auch in tetrakoordinierten Co(-I) - Verbindungen Kryptonkonfiguration erreicht.

Versuche mit den N-substituierten Verbindungen $[Co(CO)_2bipy]_2$ und $[Co(CO)_2phen]_2$ brachten keinen Erfolg, da bei der Reduktion mit Alkaliamalgam sehr leicht Abspaltung des

Liganden unter gleichzeitiger Bildung der entsprechenden Alkali-Bipyridyl- bzw. Alkali-Phenanthrolin - Verbindung erfolgt. Auch eine Oxydation mit Jod gelingt nicht, was auf die Schwerlöslichkeit des $[Co(CO)_2bipy]_2$ bzw. $[Co(CO)_2phen]_2$ in organischen Solventien zurückzuführen ist.

Dagegen läßt sich $[Co(CO)_2DP]_2$ infolge seiner guten Löslichkeit in Benzol mit Jod zu gelbgrünem, kristallinem, diamagnetischem $JCo(CO)_2DP$ oxydieren, das sich in diesem Lösungsmittel und THF leicht mit gelbgrüner Farbe löst und hierin als Nichtelektrolyt vorliegt.

In der gleichen Weise gelingt auch die Reduktion von $[Co(CO)_2DP]_2$ mit 0,5-prozentigem Natriumamalgam in THF, wobei in nahezu quantitativer Ausbeute glänzende, zitronengelbe Nadeln von $Na[Co(CO)_2DP] \cdot 2THF$ gebildet werden. Als echtes Salz zeigt die Verbindung elektrische Leitfähigkeit; die beiden Moleküle Kristall-THF lassen sich auch im Hochvakuum nicht entfernen. Gegenüber der von Hieber und Lindner [58] dargestellten Tricarbonylverbindung $JCo(CO)_3PPh_3$, die als sehr luft- und lichtempfindlich charakterisiert wird, ist $JCo(CO)_2DP$ wesentlich beständiger.

Das IR-Spektrum läßt auf einen trigonal-bipyramidalen Bau entsprechend Abb. 12 schließen, wie dies auch bereits für die von Hieber und Duchatsch [57] beschriebene Triphenylphosphinverbindung $ClCo(CO)_2(PPh_3)_2$ formuliert wurde.

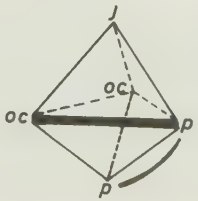


Abb. 12

Versetzt man eine Lösung von $Na[Co(CO)_2DP]$ in Aceton mit einer wäßrigen Lösung von $Hg(CN)_2$, so wird schwerlösliches $Hg[Co(CO)_2DP]_2$ ausgefällt, das identisch mit der gleichen Verbindung ist, die man bei der partiellen CO-Substitution von $Hg[Co(CO)_4]_2$ mit 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan erhält.

4. Versuche zur Substitution von Carbonylkobaltaten(-I).

Vor kurzem gelang es Behrens und Lutz [59], CO-Substitutionen am $K[V(CO)_6]$ durchzuführen, bei denen im Falle des bipy, phen und tripy die Elementkomplexe $V(bipy)_3$, $V(phen)_3$ und $V(tripy)_2$ mit nullwertigem Vanadin, im Falle des 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan $K[V(CO)_4DP]$ entsteht.

Die analogen Umsetzungen mit den beiden Carbonylkobaltaten(-I) $K[Co(CO)_4]$ und $K[Co(CO)_3PPh_3]$ verlaufen dagegen erfolglos.

Mit Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 erhält man bei 120° nach extrem langen Reaktionszeiten in sehr geringer Menge eine tiefgelbe, schwerlösliche Substanz, die, wie aus dem IR-Spektrum zu schließen ist, mit dem aus $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$ und KCN in flüssigem NH_3 gebildeten Cyanokomplex identisch sein dürfte.

---

58) W. Hieber u. E. Lindner, Chem. Ber. 95, 273-76 (1962).

59) H. Behrens u. K. Lutz, unveröffentlichte Ergebnisse.

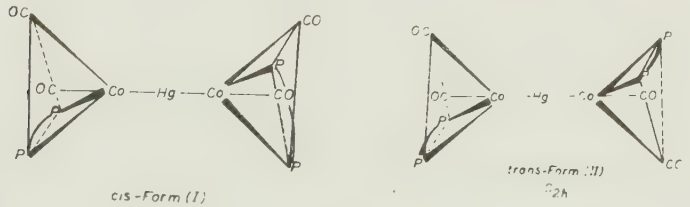
VI. Diskussion der IR-Spektren.

1. IR-Spektrum des $Fe(CO)_2$tripy (zu Kap. III)

Da im IR-Spektrum des $Fe(CO)_2$tripy im Bereich endständiger CO-Valenzschwingungen zwei starke Banden auftreten (1943,5 st (A_1), 1878 sst (B_2); Lösung in CH_2Cl_2), befinden sich die CO-Moleküle in cis-Stellung (Punktgruppe C_{2v}) und zwar in äquatorialer Anordnung, sodaß der tripy-Ligand in axialer Position an das zentrale Eisenatom gebunden ist. (siehe Abb. 8, S. 12)

2. IR-Spektrum des $Hg[Co(CO)_2DP]_2$; DP = $Ph_2P-C_2H_4-PPh_2$ (zu Kap. V,1)

Im $Hg[Co(CO)_2DP]_2$ ist wie im $Hg[Co(CO)_4]_2$ eine lineare Co - Hg - Co - Verknüpfung anzunehmen. Demnach lassen sich für $Hg[Co(CO)_2DP]_2$ grundsätzlich zwei Strukturen diskutieren, nämlich eine cis- und eine trans-isomere, die durch ihr IR-Spektrum leicht unterschieden werden können (Abb. 13, 14)



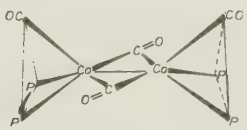
Während im Fall I (Punktgruppe C_{2v}) vier IR-aktive CO-Valenzschwingungen (2 A_1 + 2 B_2) zu erwarten sind, dürfen im Fall II (Punktgruppe C_{2h}) nur zwei IR-aktive CO-Absorptionen (2 B_u) auftreten. Da im $Hg[Co(CO)_2DP]_2$ zwei intensive Banden im Bereich endständiger CO-Gruppen erscheinen (1934 st, 1895 sst; fest/KBr), muß die Verbindung somit in der trans-Form (II) vorliegen, wobei sich jeweils eine CO-Gruppe in der

zweizähligen Drehspiegelachse befindet.

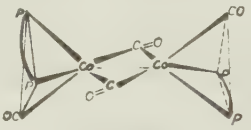
3. IR-Spektrum von $[Co(CO)_2D]_2$; (D = DP, TP, bipy, phen)

(zu Kap. V,2)

Für die Struktur der zweikernigen Kobaltkomplexe des Typs $[Co(CO)_2D]_2$ kommen grundsätzlich zwei Modelle in Frage, nämlich ein cis- und ein trans-isomeres: (Abb. 15, 16)



cis-Form (I)
C_{2v}



trans-Form (II)
C_{2h}

Eine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Form kann mit Hilfe der IR-Spektren getroffen werden. Im Fall I sind zwei IR-aktive (je eine symmetrische und asymmetrische) (A_1 + B_2) CO-Valenzschwingungen endständiger CO-Gruppen (punktgruppe C_{2v}) zu erwarten, im Fall II dagegen nur eine CO-Bande der Rasse B_u (Punktgruppe C_{2h}), da die symmetrische Schwingung der Rasse A_g IR-inaktiv ist. Da in den IR-Spektren der Verbindungen $[Co(CO)_2bipy]_2$ und $[Co(CO)_2phen]_2$, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur fest in KBr vermessen werden können, zwei intensive CO-Absorptionen erscheinen, liegen diese Verbindungen in der cis-Form vor.
Im kristallinen Zustand besitzt das Diphosphinderivat $[Co(CO)_2DP]_2$ infolge der nur mit mittlerer Intensität auftretenden A_1-Schwingung eine verzerrte C_{2v}-Struktur; das $[Co(CO)_2TP]_2$ liegt schließlich sogar in der trans-Form vor, da die CO-Bande der Rasse A_1 nur mehr als schwache Schulter im Spektrum auftritt. In Lösung (CH_2Cl_2) sind jedoch die

beiden phosphinsubstituierten Verbindungen cis-konfiguriert. Offensichtlich wird eine cis-Anordnung der CO-Moleküle in den Gittern von $[Co(CO)_2DP]_2$ und $[Co(CO)_2TP]_2$ wegen der sperrigen zwei- bzw. dreizähnigen Phosphinliganden sterisch und somit energetisch ungünstig.

Neben den Absorptionen, die den endständigen CO-Molekülen entsprechen, weisen sämtliche Spektren im Bereich von etwa 1700-1750 cm^{-1} weitere intensive Banden auf, die eindeutig auf "Brücken-Kohlenoxid" schließen lassen.
Während in den Spektren der oben genannten, cis-konfigurierten Komplexe jeweils 2 $_{C=O}$-Banden ($A_1 + B_1$) erscheinen, zeigt $[Co(CO)_2TP]_2$ im festen Zustand (fest/KBr) entsprechend seiner trans-Konfiguration nur eine intensive Absorption der Rasse A_u; die symmetrische Schwingung A_g hat dagegen lediglich eine schwache Schulter zur Folge.

4. IR-Spektren von $JCo(CO)_2DP$ und $Na[Co(CO)_2DP]$ (DP = $Ph_2P-C_2H_4-PPh_2$) (zu Kap. V,3)

In der oxydierten, einkernigen Jod-Verbindung $JCo(CO)_2DP$ sind die CO-Valenzschwingungen erwartungsgemäß nach kurzen Wellen verschoben, entsprechend einer geringen $d\pi$-$p\pi$-Rückgabebindung vom Kobalt zum Kohlenoxid. Auf Grund der zwei Absorptionsbanden (2001, 1991 cm^{-1}(aufgespalten) m,b (A'); 1937 cm^{-1} sst (A''); fest/KBr), ist sichergestellt, daß die Liganden in einer trigonalen Bipyramide um das Kobaltatom angeordnet sind (Punktgruppe C_s). (Abb.12, S. 29)

Im $Na[Co(CO)_2DP]$ sind die CO-Valenzfrequenzen wieder nach kleinen Wellenzahlen verschoben. Dies macht sich besonders bemerkbar, weil die negative Ladung des Kobaltatoms praktisch nur auf 2 CO-Moleküle verteilt wird und $Ph_2P-C_2H_4-PPh_2$

bekanntlich geringere π-Acceptoreigenschaften als CO besitzt. (1859,5 cm^{-1} st (A_1); 1803 cm^{-1} st (B_2); Lösung in THF; Punktgruppe C_{2v}).

5. IR-Spektren von $[CoD_3][Co(CO)_4]$ und $[Co(tripy)_2][Co(CO)_4]$; (D = bipy, phen) (zu Kap. IV).

Die Basenreaktionsprodukte $[Co(bipy)_3][Co(CO)_4]$, $[Co(phen)_3][Co(CO)_4]$ und $[Co(tripy)_2][Co(CO)_4]$ weisen sich vor allem durch zwei intensive Absorptionen aus, die für das Vorliegen des tetraedrisch konfigurierten $[Co(CO)_4]^-$ - Anions charakteristisch sind. Bei der kurzwelligen Bande um 1880 cm^{-1} handelt es sich um eine CO-Valenzschwingung und bei der langwelligen Absorption bei 555 cm^{-1} um eine Co-C-O - Deformationsschwingung der Rasse F_2; alle anderen Schwingungen sind IR-inaktiv.

D = bipy :	1888 sst	(F_2)	fest/KBr
D = phen :	1884 sst	(F_2)	
D = tripy:	1882 sst	(F_2)	

Tabelle 3

Verbindung	Phase	Frequenz in cm^{-1}
$[Co(CO)_2bipy]_2$	fest/KBr	ν_{CO} 1932,5 st (A_1)
		1897 sst (B_2)
		$\nu_{C=O}$ 1717 st ($A_1 + B_2$) nicht aufgespalten
$[Co(CO)_2phen]_2$	fest/KBr	ν_{CO} 1936 st-sst (A_1)
		1892 sst (B_2)
		$\nu_{C=O}$ 1734, 1726,5 } m (A_1)
		1714 m (B_1)
$[Co(CO)_2DP]_2$	fest/KBr	ν_{CO} 1956 m (A_1)
		1924, 1909,5 } sst (B_2)
		$\nu_{C=O}$ 1749 s (A_1)
		1725 sst (B_1)
	Lsg. in CH_2Cl_2	ν_{CO} 1958 m (A_1)
		1925 sst (B_2)
		$\nu_{C=O}$ 1753 m,sch (A_1)
		1725 sst (B_1)
$[Co(CO)_2TP]_2$	fest/KBr	ν_{CO} 1950 sch
		1917 sst (B_u)
		$\nu_{C=O}$ 1760 sch
		1734 st (A_u)
	Lsg. in CH_2Cl_2	ν_{CO} 1975 m (A_1)
		1918 st (B_2)
		$\nu_{C=O}$ 1760 s, sch (A_1)
		1728 st (B_1)

Verbindung	Phase	Frequenz in cm^{-1}
$JCo(CO)_2DP$	fest/KBr	ν_{CO} 2001, 1991 } m,b (A_1) 1937 sst (B_2)
	Lsg. in CH_2Cl_2	ν_{CO} 2015 m-st (A_1) 1946,5 sst (B_2)
$Na[Co(CO)_2DP]$	Lsg. in THF	ν_{CO} 1859,5 st (A_1) 1803 st (B_2)

Experimenteller Teil

I. Arbeitsmethodik

Alle Umsetzungen werden, sofern nicht anders angegeben, in starkwandigen Einschlußrohren aus Jenaer Glas durchgeführt. Diese werden unter Kühlung mit flüss. N_2 evakuiert, abgeschmolzen und im Trockenschrank auf die jeweilige Temperatur erwärmt. Wird flüss. NH_3 als Lösungsmittel verwendet, so werden die Reaktionsrohre bis 60° in stählernen Schutzhüllen, oberhalb 60° in Handautoklaven mit flüss. NH_3 als Gegendruck erhitzt.

Aus Abb. 12 ist die Anordnung zum Füllen der Einschlußrohre ersichtlich.

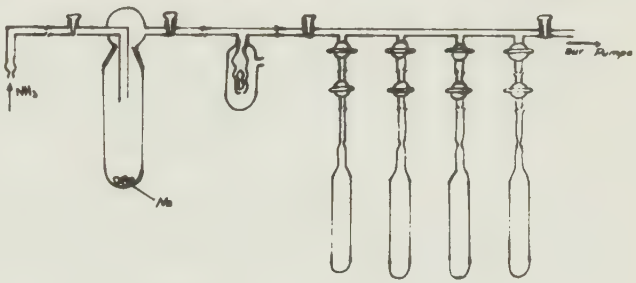


Abb. 12

Die handelsüblichen Lösungsmittel müssen vor Gebrauch zur Entfernung von Feuchtigkeit und O_2 über Natriummetall im N_2-Strom destilliert werden.

Nach beendeter Reaktion werden die Einschlußrohre an einer Geißlerpumpe nach Töpler geöffnet und eventuell entstandene Gase einer Gasanalyse unterzogen. Bei den Umsetzungen in flüss. NH_3 lassen sich meist keine exakten Aussagen über die freigesetzten CO-Mengen machen, da diese - insbesondere bei höheren Temperaturen - teilweise mit dem Lösungsmittel reagieren.

Die Bestimmung von C, H und N erfolgt durch Mikroelementaranalyse, wobei zur Gewährleistung der quantitativen Verbrennung bei Verbindungen mit Alkali bzw. Phosphor ein Zusatz von V_2O_5 unerläßlich ist.

Zur Bestimmung der Metalle müssen die Substanzen im allgemeinen mehrmals mit 30 % H_2O_2 / conc. H_2SO_4 abgeraucht werden; dagegen dürfen Carbonylmetallate des Eisens und Kobalts nicht mit Säuren aufgeschlossen werden, da hierbei die Metallwerte durch das Freiwerden der flüchtigen Carbonylhydride zu niedrig ausfallen.
In diesen Fällen empfiehlt sich ein Aufschluß mit $NaOH/H_2O_2$ bzw. geschmolzenem $K_2S_2O_7$.

Die IR-Spektren der beschriebenen Verbindungen werden mit einem Beckmann IR 7-Doppelstrahl-Infrarot-Spektralphotometer mit NaCl- und CsJ-Austauschoptik aufgenommen. Die flüchtigen Diene werden mit einem Gaschromatographen der Firma Perkin-Elmer (Modell F 6) analysiert.
Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgt kryoskopisch in Benzol, die Leitfähigkeiten werden mit einem Konduktoskop der Firma Lautenschlager, München, ermittelt. Die magnetischen Messungen werden entweder nach Gouy bzw. nach der NMR-Methode [60] durchgeführt.

---

60) H.P. Fritz u. K.E. Schwarzhans, J. organometal. Chem. 1, 208 (1964).

II. Darstellung der Ausgangsverbindungen.

1. $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$, $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$, $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$.

Zur Darstellung von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$, $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$ und $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ werden die entsprechenden wasserfreien Chloride $FeCl_3$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ (im Falle des Kobaltocens und Nickelocens jedoch mit Vorteil die Hexamminsalze $[Co(NH_3)_6]\,Cl_2$ und $[Ni(NH_3)_6]\,Cl_2$) mit KC_5H_5 in THF umgesetzt [61].

2. $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$.

$[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ erhält man durch Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit Dicyclopentadien [14].

3. $[Ni(CO)C_5H_5]_2$.

$[Ni(CO)C_5H_5]_2$ wird durch eine Symproportionierungsreaktion von $Ni(CO)_4$ mit $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ in Benzol gewonnen, wobei gleichzeitig auch der dreikernige Komplex $Ni_3(CO)_2(C_5H_5)_3$ gebildet wird [20].

4. $K[Co(CO)_3PPh_3]$ erhält man beim Schütteln einer Lösung von $[Co(CO)_3PPh_3]_2$ mit Kaliumamalgam in THF in fast theoretischer Ausbeute [62].

5. $Hg[Co(CO)_4]_2$ und $Cd[Co(CO)_4]_2$.

Für die Darstellung von $Hg[Co(CO)_4]_2$ setzt man nach Hieber und Schulten $Co(OH)_2$ bei Anwesenheit katalytischer Mengen KCN zu $NH_4[Co(CO)_4]$ um, dessen wäßrige Lösung anschließend mit $HgCl_2$ gefällt wird [63].

---

61) J.F. Cordes, Chem. Ber. 95, 3084 (1962).
62) W. Hieber u. E. Lindner, Chem. Ber. 94, 1417-25 (1961).
63) W. Hieber u. H. Schulten, Z. anorg. allg. Chem. 232, 24 (1937).

$Cd[Co(CO)_4]_2$ entsteht in guter Ausbeute bei der Umsetzung von $Na[Co(CO)_4]$ mit $Cd(NO_3)_2$ in Äthanol[64]. Zur Reinigung wird $Cd[Co(CO)_4]_2$ im Hochvakuum sublimiert.

6. $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ und $[Co(CO)_2C_6H_8]_2$.

Bei der Reaktion von $Co_2(CO)_8$ mit Norbornadien entsteht nach Winkhaus und Wilkinson [43] in 70 %iger Ausbeute $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$. Nach einer Vorschrift der gleichen Autoren läßt sich auch $[Co(CO)_2C_6H_8]_2$ -allerdings nur in 6 %iger Ausbeute - aus $Co_2(CO)_8$ und Cyclohexadien darstellen. Nach einem modifizierten Verfahren von Fischer und Fröhlich [44] kann die Ausbeute auf 70 % gesteigert werden.

7. Tripyridyl(2,2',2'').

Das für die Umsetzungen verwendete Tripyridyl wird in sechsstufiger Synthese von der 2-Picolinsäure ausgehend dargestellt. Die Säure wird mit Äthanol verestert [65] und der entstandene Picolinsäureäthylester analog der Claisenschen Esterkondensation zum 2-Piconylessigester umgesetzt [66]. Dann wird mit Formalin und NH_3 der mittlere Ring aufgebaut, wobei zunächst 3,5-Dicarbäthoxy-1,4-dihydro-2,6-di(2-pyridyl)-pyridin entsteht [67]. Anschließend wird der mittlere Ring dehydriert. Nach der Verseifung des Esters zur Dicarbonsäure und deren Decarboxylierung erhält man das Tripyridyl(2,2',2''). Es wird aus wenig Cyclohexan umkristallisiert und durch seinen Schmelzpunkt auf Reinheit geprüft. (Smp. 87,5°).

---

64) W. Hieber u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 269, 315 (1952).
65) I.P. Wibaut, Rec. 45, 663 (1927).
66) H. Gilman u. H. Broadbent, J. Amer. chem. Soc. 70, 2755 (1948).
67) F.H. Case u. W. Butte, J. org. Chem. 26, 4415-18 (1961).

8. 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethylen)äthan.

Bei der Umsetzung von PPh_3 mit Na in flüssigem NH_3 entsteht neben NaPh das rote $NaPPh_2$, das sich mit $ClCH_2-CH_2Cl$ zu $Ph_2P-C_2H_4-PPh_2$ [68] und mit $CH_3-C(CH_2Cl)_3$ zu $CH_3-C(CH_2PPh_2)_3$ [69] umsetzt.

---

68) J. Chatt u. F. A. Hart, J. chem. Soc. (London) 1960, 1378.

69) W. Hewertson u. H.R. Watson, J. chem. Soc. (London) 1962, 1490.

III. Das Verhalten einiger Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe der 8. Gruppe gegenüber KCN in flüss. NH_3.

1. Umsetzung von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$ mit KCN in flüss. NH_3.

Einwaage: 200 mg (1,08 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$ und
650 mg (10 mMol) KCN.
Lösungsmittel: 25-30 ml flüss. NH_3
Reaktionstemperatur: 120°
Reaktionszeit: 8 Tage

Der entstandene weiße Niederschlag wird zur Entfernung von überschüssigem KCN und KC_5H_5 mehrmals mit flüss. NH_3 gewaschen; er läßt sich durch Analyse, IR-Spektrum und Berliner-Blau - Reaktion als reines $K_4[Fe(CN)_6]$ identifizieren. Die Reaktion verläuft quantitativ.

Ausbeute: 360 mg (90,8 % d.Th.)
$K_4[Fe(CN)_6]$ (368,36)
Ber.: Fe 15,16
Gef.: Fe 15,23

2. Umsetzung von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit KCN in flüss. NH_3.

Einwaage: 200 mg (1,05 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ und
550 mg (7,7 mMol) KCN
Lösungsmittel: 25-30 ml flüss. NH_3
Reaktionstemperatur: 20°
Reaktionszeit: 2 Stunden

Das entstehende Reaktionsgemisch von $K_2[Ni(CN)_4]$ und KC_5H_5 wird nach dem Abdampfen des flüss. NH_3 auf einer G3-Stickstoff-Fritte mit heißem THF extrahiert, wobei $K_2[Ni(CN)_4]$ und das im Überschuß vorhandene KCN zurückbleiben. Nach dem

Aufnehmen mit H_2O wird das $K_2[Ni(CN)_4]$ mit $[Ni(phen)_3]Cl_2$ als $[Ni(phen)_3][Ni(CN)_4]$ gefällt, das aus Wasser/Methanol umkristallisiert wird. Auch diese Umsetzung verläuft quantitativ.

3. Umsetzung von $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$ mit KCN in flüss. NH_3.

Einwaage: 200 mg (1,04 mMol) $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$ und
650 mg (10 mMol) KCN
Lösungsmittel: 25-30 ml flüss. NH_3
Reaktionstemperatur: 60°
Reaktionszeit: 12 Stunden

Nach beendeter Reaktion wird der gebildete tiefgelbe Niederschlag auf einer G3-Ammoniakfritte 5-6 mal mit je 20-30 ml flüss. NH_3 gewaschen, wobei das gleichzeitig entstandene KC_5H_5 und das im Überschuß verwendete KCN in Lösung gehen. Der ockerfarbene Rückstand, der vermutlich $K_4[Co(CN)_6]$ ist, wird einen Tag am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 285 mg (77 % d.Th.)

$K_4[Co(CN)_6]$ (371,41)

Ber.:	K	42,11;	Co	15,87;	C	19,40;	N 22,62;
Gef.:	K	41,54;	Co	15,34;	C	17,2 ;	N 19,4 ;
						19,39;	22,67.

IV. Das Verhalten von $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ und $[Ni(CO)C_5H_5]_2$ gegenüber NH_3 und Lösungen von KCN in flüss. NH_3.

1. Umsetzung von $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ mit flüss. NH_3.

Einwaage: 302 mg (0,88 mMol) $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$
Lösungsmittel: 25-30 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 90°

Reaktionszeit: 2 Tage

Gasanalyse: 35,2 ml (1,58 mMol) CO entspr. 1,8 Mol CO / Mol $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ (theor. 2 Mol).

Nach dem Abdampfen des flüss. NH_3 wird der aus $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$ und $[Fe(NH_3)_6][Fe(CO)_4]$ bestehende Rückstand mit Petroläther extrahiert, um das Ferrocen herauszulösen. Das zurückbleibende, äußerst unbständige $[Fe(NH_3)_6][Fe(CO)_4]$, das bei Raumtemperatur unter NH_3-Abgabe in $[Fe(NH_3)_2][Fe(CO)_4]$ übergeht, wird durch sein Anion IR-spektroskopisch und durch eine Fe-Analyse charakterisiert; C,H,N - Werte waren wegen des pyrophoren Charakters nicht zu erhalten.

$[Fe(NH_3)_2][Fe(CO)_4]$ (257,80)

Ber.: Fe 43,33

Gef.: Fe 43,96

2. Umsetzung von $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ mit KCN in flüss. NH_3.

Einwaage: 354 mg (1 mMol) $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ und 1,5 g (23 mMol) KCN

Lösungsmittel: 25-30 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 12 Stunden

Die Umsetzung führt zu uneinheitlichen Reaktionsprodukten; es konnte lediglich der in flüss. NH_3 schwerlösliche Niederschlag als $K_4[Fe(CN)_6]$ identifiziert werden.

3. Umsetzung von $[Ni(CO)C_5H_5]_2$ mit flüss. NH_3.

Einwaage: 296 mg (0,97 mMol) $[Ni(CO)C_5H_5]_2$

Lösungsmittel: 25-30 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 20°

Reaktionszeit: 3 Stunden

Gasanalyse: Spuren CO

Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel abgedampft, wobei aus dem primär entstehenden $[Ni(NH_3)_6]$ $(C_5H_5)_2$ unter Abgabe von NH_3 $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ gebildet wird, das sich mit Benzol oder Cyclohexan entfernen läßt. Der dann zurückbleibende Rückstand wird in Aceton gelöst und mit einer wäßrig-essigsauren Lösung von $[(CH_3)_4N]J$ gefällt, wobei tiefrotes $[(CH_3)_4N]_2$ $[Ni_4(CO)_9]$ ausgefällt wird, das durch eine Ni-Analyse und IR-spektroskopisch charakterisiert wird.

$[(CH_3)_4N]_2[Ni_4(CO)_9]$ (735,34)

Ber.: Ni 31,94

Gef.: Ni 31,82

4. Umsetzung von $[Ni(CO)C_5H_5]_2$ mit KCN in flüss. NH_3.

Einwaage: 214 mg (0,7 mMol) $[Ni(CO)C_5H_5]_2$ und
650 mg (10 mMol) KCN

Lösungsmittel: 25-30 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 20°

Reaktionszeit: 2 Stunden

Gasanalyse: kein CO

Aus der fast farblosen Lösung wird das flüss. NH_3 abgedampft und das Rohprodukt zur Entfernung des KC_5H_5 auf einer Fritte mehrmals mit THF extrahiert. Aus dem IR-Spektrum des Rückstands geht eindeutig hervor, daß ein Gemisch aus $K_2[Ni(CN)_4]$, $K_2[Ni(CO)_2(CN)_2]$ und KCN vorliegt, das wegen nahezu gleicher Löslichkeit nicht getrennt werden kann.

V. Umsetzungen von $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ mit Tripyridyl(2,2',2'') und 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan.

1. Umsetzung von $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ mit tripy.

Einwaage: 290 mg (0,82 mMol) $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ und
400 mg (1,73 mMol) tripy ($C_{15}H_{11}N_3$)
Lösungsmittel: 25 ml Benzol
Reaktionstemperatur: 160°
Reaktionszeit: 12 Stunden
Gasanalyse: kein CO

Die anfangs rotbraune Lösung färbt sich im Laufe der Reaktion unter Abscheidung schwarzer Nadeln von $Fe(CO)_2$tripy weinrot. Zur Entfernung von noch nicht umgesetztem $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ wird so lange mit Benzol extrahiert, bis die Lösung rein weinrot gefärbt ist. Die auftretenden Verluste sind wegen der Schwerlöslichkeit des $Fe(CO)_2$tripy verhältmismäßig gering. Reaktionstemperatur und -dauer dürfen auf keinen Fall überschritten werden, da sonst unlösliche Nebenprodukte entstehen, die vom $Fe(CO)_2$tripy nicht mehr getrennt werden können.

Ausbeute: 25 mg (4,5 % d.Th.)

$Fe(CO)_2(C_{15}H_{11}N_3)$ (345,15)

Ber.: Fe 16,18; C 59,16; H 4,49; N 12,18;
Gef.: Fe 16,25; C 58,85; H 3,69; N 12,34.

Das schwarze, kristalline $Fe(CO)_2$tripy ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Die weinroten Lösungen in CH_2Cl_2 leiten den elektrischen Strom nicht und erweisen sich bei der magnetischen Messung nach dem NMR-Verfahren [60] als diamagnetisch.

2. Umsetzung von $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ mit DP.

Einwaage: 404 mg (1,17 mMol) $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ und
500 mg (1,25 mMol) DP (= $Ph_2P-C_2H_4-PPh_2$)

Lösungsmittel: 25 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 170°

Reaktionszeit: 2Tage

Gasanalyse: 23,2 ml (1,03 mMol) CO entspr. 0,88 Mol CO/ Mol $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ (theor. 1 Mol)

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der braune Rückstand zur Entfernung des entstandenen $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$ mit Cyclohexan extrahiert. Die dann zurückbleibende Verbindung erweist sich als gelbes $Fe(CO)_3DP$ und ist mit dem auf anderem Wege dargestellten $Fe(CO)_3DP$ identisch [29]. Man reinigt es durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan/Aceton.

Zur Identifizierung des Ferrocens wird das Lösungsmittel eingedampft und die Verbindung im Hochvakuum sublimiert.

Ausbeuten: 61 mg $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$ (28,2 % d.Th.)
159 mg $Fe(CO)_3DP$ (25,2 % d.Th.)

$Fe(CO)_3\ (C_6H_5)_2P-C_2H_4-P(C_6H_5)_2$ (538,31)

Ber.: Fe 10,38; C 64,71; H 4,49; P 11,51;
Gef.: Fe 10,35; C 65,00; H 4,53; P 11,39.

VI. Darstellung einiger neuartiger Kobalt(+I)-tetracarbonylkobaltate(-I).

1. Darstellung von $[Co(bipy)_3][Co(CO)_4]$.

Einwaage: 400 mg (1,02 mMol) $[Co(CO)_2C_6H_8]_2$ und
480 mg (3,06 mMol) bipy $(C_{10}H_8N_2)$

Lösungsmittel: 30 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 80°

Reaktionszeit: 10 Stunden

Gasanalyse: kein CO

Die schwarzen Kristalle von $[Co(bipy)_3][Co(CO)_4]$ werden auf einer G3-Fritte mehrmals mit heißem Benzol gewaschen und anschließend kurz am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 652 mg (91,4 % d.Th.)

$[Co(C_{10}H_8N_2)_3][Co(CO)_4]$ (698,49)

Ber.: Co 16,88; C 58,47; H 3,46; N 12,03;

Gef.: Co 16,79; C 58,13; H 3,75; N 12,21.

$[Co(bipy)_3][Co(CO)_4]$ ist in polaren organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, THF oder Alkohol leicht, dagegen in Benzol, Cyclohexan, Petroläther und H_2O schwerlöslich. Die intensiv tintenblau gefärbten Lösungen erweisen sich als extrem luftempfindlich.

Leitfähigkeit in THF: 10,5 mg $[Co(bipy)_3][Co(CO)_4]$ in 20,06 ml THF.

$$\varkappa_{20^\circ} = 3{,}36 \cdot 10^{-4}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$$

$$v = 1336\ l\ Mol^{-1}$$

$$\mu = 44{,}6\ cm^2\,\Omega^{-1}\,Mol^{-1}$$

Magnetische Messung nach Gouy:

$$\chi_g = 4{,}62 \cdot 10^{-6}\ cm^3\,g^{-1}$$

$$\mu_{eff} = 2{,}76\ B.M.$$

Bestimmung des Verhältnisses von kationischem Co zu anionischem Co im $[Co(bipy)_3][Co(CO)_4]$.

180 mg $[Co(bipy)_3][Co(CO)_4]$ werden in einem Schlenkrohr mit verdünnter, N_2-gesättigter 2n NaOH geschüttelt, wobei

das im Anion vorliegende Co als $Na[Co(CO)_4]$ in Lösung geht, während das kationische Co als Niederschlag zurückbleibt. Man filtriert durch eine G4-Fritte, wäscht mit 2n NaOH und unterzieht Filtrat und Rückstand einer Kobaltanalyse.

Einwaage: 180,0 mg (0,258 mMol) $[Co(bipy)_3][Co(CO)_4]$

	Ber.:	Gef.:
kationisches Co	15,4 mg	15,0 mg
anionisches Co	15,4 mg	15,7 mg

Als Verhältnis berechnet sich somit $Co_{kat.} : Co_{anion.} = 1:1,04$ (theor. 1:1)

2. Darstellung von $[Co(phen)_3][Co(CO)_4]$ aus $[Co(CO)_2C_6H_8]_2$.

Einwaage: 350 mg (0,89 mMol) $[Co(CO)_2C_6H_8]_2$ (C_6H_8=Cyclohexadien(1,3)) und 500 mg (2,78 mMol) phen ($C_{12}H_8N_2$)

Lösungsmittel: 30 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 80°

Reaktionszeit: 10 Stunden

Gasanalyse: kein CO

Aufarbeitung wie unter VI,1.

Ausbeute : 605 mg (88,2 % d.Th.)

$[Co(C_{12}H_8N_2)_3][Co(CO)_4]$ (770,55)

Ber.: Co 15,30; C 62,35; H 3,14; N 10,91;

Gef.: Co 15,26; C 62,04; H 2,67; N 10,79.

In THF oder Aceton löst sich $[Co(phen)_3][Co(CO)_4]$ mit gelbgrüner Farbe, in H_2O oder unpolaren organischen Lösungsmitteln ist es schwerlöslich.

Leitfähigkeit in THF: 16,0 mg $[Co(phen)_3][Co(CO)_4]$ in 20,06 ml THF

$$\varkappa_{20^\circ} = 4{,}92 \cdot 10^{-4}\,\Omega^{-1}cm^{-1}$$
$$v = 968\ l\ Mol^{-1}$$
$$\mu = 47{,}5\ cm^2\Omega^{-1}Mol^{-1}$$

Magnetische Messung nach Gouy:

$$\chi_g = 3{,}65 \cdot 10^{-6}\ cm^3g^{-1}$$
$$\mu_{eff} = 2{,}73\ B.M.$$

Bestimmung des Verhältnisses von kationischem Co zu anionischem Co im $[Co(phen)_3][Co(CO)_4]$.

Einwaage: 128,9 mg (0,167 mMol) $[Co(phen)_3][Co(CO)_4]$

	Ber.:	Gef.:
kationisches Co	9,76 mg	9,26 mg
anionisches Co	9,76 mg	9,61 mg

Als Verhältnis errechnet sich somit $Co_{kat.}:Co_{anion.}$ = 1:1,04 (theor. 1:1).

3. Darstellung von $[Co(phen)_3][Co(CO)_4]$ aus $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$

Einwaage: 532 mg (1,28 mMol) $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ (nor-C_7H_8 = Norbornadien) und 470 mg (2,6 mMol) phen ($C_{12}H_8N_2$)

Lösungsmittel: 30 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 80°

Reaktionszeit: 12 Stunden

Gasanalyse: kein CO

Die gebildeten schwarzen Kristalle von $[Co(phen)_3][Co(CO)_4]$ werden in THF gelöst und mit Petroläther wieder ausgefällt. Sie sind identisch mit der aus $[Co(CO)_2C_6H_8]_2$ und phen dargestellten Verbindung.

Ausbeute: 410 mg (41,7 % d. Th.)

$Co(C_{12}H_8N_2)_3$ $Co(CO)_4$ (770,55)

Ber.: Co 15,30

Gef.: Co 15,02

4. Darstellung von $[Co(tripy)_2][Co(CO)_4]$ aus $[Co(CO)_2C_6H_8]_2$.

Einwaage: 243 mg (0,62 mMol) $[Co(CO)_2C_6H_8]_2$ und
433 mg (1,86 mMol) tripy ($C_{15}H_{11}N_3$)

Lösungsmittel: 30 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 80°

Reaktionszeit: 10 Stunden

Gasanalyse: kein CO

Aufarbeitung wie unter VI,1.

Ausbeute: 382 mg (89 % d.Th.)

$[Co(C_{15}H_{11}N_3)_2][Co(CO)_4]$ (696,48)

Ber.: Co 16,90; C 58,55; H 3,18; N 12,05;

Gef.: Co 16,73; C 59,23; H 2,27; N 11,80.

$[Co(tripy)_2][Co(CO)_4]$ ist in THF und Aceton leicht, in H_2O und unpolaren organischen Lösungsmitteln dagegen schwer löslich.

Leitfähigkeit in THF: 9,33 mg $[Co(tripy)_2][Co(CO)_4]$ in 20,06 ml THF

$\varkappa_{20^\circ} = 3,55 \cdot 10^{-4}\,\Omega^{-1}cm^{-1}$

$v = 1503\ l\ Mol^{-1}$

$\mu = 53,5\ cm^2\Omega^{-1}Mol^{-1}$.

5. Darstellung von $[Co(tripy)_2][Co(CO)_4]$ aus $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$.

Einwaage: 234 mg (0,57 mMol) $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ und
266 mg (1,2 mMol) tripy ($C_{15}H_{11}N_3$)

Lösungsmittel: 30 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 80°

Reaktionszeit: 12 Stunden

Gasanalyse: kein CO

Aufarbeitung wie unter VI,1.

Ausbeute: 372 mg (93,7 % d.Th.)

Die schwarzen Kristalle von $[Co(tripy)_2][Co(CO)_4]$ erweisen sich auf Grund des IR-Spektrums und der Co-Analyse als identisch mit der aus $[Co(CO)_2C_6H_8]_2$ dargestellten Verbindung.

$[Co(C_{15}H_{11}N_3)_2][Co(CO)_4]$ (696,48)

Ber.: Co 16,90

Gef.: Co 16,82

VII. Darstellung einiger neuer Dicarbonylverbindungen des Kobalts.

1. Umsetzungen von $Hg[Co(CO)_4]_2$ und $Cd[Co(CO)_4]_2$ mit P-Liganden.

a) Darstellung von $Hg[Co(CO)_2DP]_2$

Einwaage: 135,6 mg (0,25 mMol) $Hg[Co(CO)_4]_2$ und
400 mg (1 mMol) DP ($Ph_2P\text{-}C_2H_4\text{-}PPh_2$)

Lösungsmittel: 100 ml Aceton

Reaktionstemperatur: 40°

Reaktionszeit: 3 Stunden

Gasanalyse: 20,3 ml (0,91 mMol) CO entspr. 3,64 Mol CO/ Mol $Hg[Co(CO)_4]_2$ (theor. 4 Mol).

Bereits bei 0^o beginnt heftige CO-Entwicklung, wobei orangefarbenes $Hg[Co(CO)_2DP]_2$ in Form feiner Blättchen ausfällt. Man filtriert durch eine G3-Fritte, wäscht mit Aceton und mehrmals mit Äther und trocknet anschließend kurz am Hochvakuum. Die Reaktion wird im Schlenkrohr durchgeführt.

Ausbeute: 288 mg (93,5 % d.Th.)

$Hg[Co(CO)_2(Ph_2P\text{-}C_2H_4\text{-}PPh_2)]_2$ (1227,39)

Ber.: Hg 16,34; Co 9,60; C 54,80; P 10,10;
Gef.: Hg 15,72; Co 9,86; C 54,66; P 9,95.

$Hg[Co(CO)_2DP]_2$ ist in allen üblichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich.

b) Darstellung von $Hg[Co(CO)_2TP]_2$.

Einwaage: 304 mg (0,56 mMol) $Hg[Co(CO)_4]_2$ und
1,207 mg (1,93 mMol) TP $(CH_3\text{-}C(CH_2\text{-}PPh_2)_3)$
Lösungsmittel: 100 ml Aceton
Reaktionstemperatur: 40^o
Reaktionszeit: 3 Stunden
Gasanalyse: 46,0 ml (2,06 mMol) CO entspr. 3,68 Mol CO/ Mol $Hg[Co(CO)_4]_2$

Aufarbeitung wie unter VII,1a. Die Reaktion wird im Schlenkrohr durchgeführt.

Ausbeute: 831 mg (87,3 % d.Th.)

$Hg[Co(CO)_2\ CH_3\text{-}C[CH_2\text{-}P(C_6H_5)_2]_3]_2$ (1677,91)

Ber.: Hg 11,96; Co 7,02; C 61,56; H 4,69; P 10,97;
Gef.: Hg 11,14; Co 6,95; C 60,96; H 5,02; P 10,71.

Die orange-gelb gefärbte Verbindung ist in allen üblichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich.

c) Darstellung von $Cd[Co(CO)_2DP]_2$.

Einwaage: 113,6 mg (0,25 mMol) $Cd[Co(CO)_4]_2$ und
400 mg (1 mMol) DP ($Ph_2P-C_2H_4-PPh_2$)
Lösungsmittel: 100 ml Aceton
Reaktionstemperatur: 40°
Reaktionszeit: 3 Stunden
Gasanalyse: 21,2 ml (0,95 mMol) CO entspr. 3,78 Mol CO/ Mol $Cd[Co(CO)_4]_2$

Die Aufarbeitung der zitronengelben, feinkristallinen Verbindung erfolgt wie unter VII,1a beschrieben.
Ausbeute: 262 mg (91,6 % d.Th.)

$Cd[Co(CO)_2(Ph_2P-C_2H_4-PPh_2)]_2$ (1139,19)

Ber.: Cd 9,87; Co 10,35; C 59,04; H 4,25; P 10,88;
Gef.: Cd 9,96; Co 10,50; C 59,83; H 3,95; P 10,72.

$Cd[Co(CO)_2DP]_2$ ist ebenfalls in allen geläufigen Lösungsmitteln sehr wenig löslich.

2. Umsetzungen von $[Co(CO)_2nor-C_7H_8]_2$ mit verschiedenen N- und P-Liganden.

a) mit PPh_3

Einwaage: 214,6 mg (0,52 mMol) $[Co(CO)_2nor-C_7H_8]_2$ und
550 mg (2,1 mMol) $P(C_6H_5)_3$
Lösungsmittel: 30 ml Benzol
Reaktionstemperatur: 100°
Reaktionszeit: 12 Stunden
Gasanalyse: kein CO

Die groben, rotbraunen Kristalle von $[Co(CO)_3PPh_3]_2$ werden

auf einer G2-Fritte abgesaugt und nur durch ihr IR-Spektrum identifiziert, da die Verbindung bereits bekannt ist [50].

Ausbeute: 180 mg (42,5 % d.Th).

b) mit bipy.

Einwaage: 494 mg (1,2 mMol) $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ und
374 mg (2,4 mMol) bipy ($C_{10}H_8N_2$)

Lösungsmittel: 30 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 80°

Reaktionszeit: 12 Stunden

Gasanalyse: kein CO

Die schwarzen Kristalle von $[Co(CO)_2bipy]_2$ werden abgesaugt, mehrmals mit Benzol gewaschen und kurz am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 592 mg (91 % d.Th.)

$[Co(CO)_2(C_{10}H_8N_2)]_2$ (542,30)

Ber.: Co 21,74; C 53,16; H 2,97; N 10,33;

Gef.: Co 21,55; C 52,65; H 2,56; N 10,16.

$[Co(CO)_2bipy]_2$ löst sich wenig in Benzol und THF mit blauer Farbe. In den meisten anderen Lösungsmitteln ist es praktisch unlöslich.

c) mit phen

Einwaage: 532 mg (1,28 mMol) $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ und
470 mg (2,6 mMol) phen ($C_{12}H_8N_2$)

Lösungsmittel: 30 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 80°

Reaktionszeit: 12 Stunden

Gasanalyse: kein CO

Die schwarzen Kristalle müssen so lange mit THF gewaschen werden, bis das Filtrat rein blaugrün erscheint, damit das gleichzeitig gebildete $[Co(phen)_3][Co(CO)_4]$ entfernt wird.

Ausbeute: 308 mg (40,8 % d.Th.)

$[Co(CO)_2(C_{12}H_8N_2)]_2$ (590,34)

Ber.: Co 19,97; C 56,97; H 2,73; N 9,49;

Gef.: Co 19,92; C 57,16; H 2,23; N 9,28.

$[Co(CO)_2phen]_2$ ist lediglich in Benzol und THF etwas mit blaugrüner Farbe löslich, in anderen Lösungsmitteln dagegen fast unlöslich.

d) mit DP

Einwaage: 359 mg (0,87 mMol) $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ und
700 mg (1,76 mMol) DP ($Ph_2P\text{-}C_2H_4\text{-}PPh_2$)

Lösungsmittel: 30 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 80°

Reaktionszeit: 12 Stunden

Gasanalyse: kein CO

Die purpur-braunen Kristalle von $[Co(CO)_2DP]_2$ werden mehrmals mit heißem Cyclohexan gewaschen und praktisch analysenrein gewonnen. Sie können aber zur weiteren Reinigung in Benzol gelöst und mit Petroläther wieder ausgefällt werden.

Ausbeute: 855 mg (95,3 % d.Th.)

$[Co(CO)_2(C_6H_5)_2P\text{-}C_2H_4\text{-}P(C_6H_5)_2]_2$ (1026,78)

Ber.: Co 11,48; C 65,51; H 4,71; P 12,07;

Gef.: Co 11,37; C 65,35; H 5,88; P 12,23.

$[Co(CO)_2DP]_2$ löst sich leicht in Benzol, THF, CH_2Cl_2, CS_2 und Aceton, wenig in Cyclohexan und ist in Petroläther

praktisch unlöslich.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskop. in Benzol):

Ber.: 1026,78

Gef.: 1020

Leitfähigkeit in THF: außerhalb des Meßbereichs

Magnetische Messung nach Gouy:

diamagnetisch.

e) mit TP

Einwaage: 259 mg (0,63 mMol) $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ und
800 mg (1,28 mMol) TP ($CH_3\text{-}C[CH_2\text{-}P(C_6H_5)_2]_3$)

Lösungsmittel: 30 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 80°

Reaktionszeit: 24 Stunden

Gasanalyse: kein CO

Aus der rotbraunen Lösung läßt sich durch Zufügen von Petroläther hellbraunes $[Co(CO)_2TP]_2$ ausfällen.

Ausbeute: 645 mg (69,2 % d.Th.)

$[Co(CO)_2\ CH_3\text{-}C(CH_2\text{-}PPh_2)_3]_2$ (1477,30)

Ber.: Co 7,98; C 69,92; H 5,32; P 12,58;

Gef.: Co 7,86; C 70,80; H 5,94; P 12,36.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskop. in Benzol):

Ber.: 1477,30

Gef.: 1403

$[Co(CO)_2TP]_2$ ist sehr leicht löslich in Benzol, THF, CS_2, CH_2Cl_2 und Aceton, sehr wenig löslich in Cyclohexan und Petroläther.

Leitfähigkeit in THF: außerhalb des Meßbereichs.

Magnetische Messung nach Gouy:

diamagnetisch

VIII. Versuche zur Oxydation und Reduktion der Dicarbonyl-verbindugen.

1. Umsetzungen von $[Co(CO)_2bipy]_2$ und $[Co(CO)_2phen]_2$

Wegen der Schwerlöslichkeit von $[Co(CO)_2bipy]_2$ und $[Co(CO)_2phen]_2$ in allen organischen Lösungsmitteln ist eine Oxydation dieser Verbindungen mit J_2 nicht möglich. Nach Zugabe von 1 Äquivalent J_2 liegt neben CoJ_2 noch unveränderte Ausgangsverbindung vor.
Auch Reduktion, z.B. mit Natriumamalgam, ist wegen der leicht erfolgenden Abspaltung von Alkali-Bipyridyl- bzw. Alkali-Phenanthrolin-Verbindungen nicht möglich.

2. Darstellung von $JCo(CO)_2DP$

256 mg (0,25 mMol)$[Co(CO)_2DP]_2$ werden in 50 ml Benzol tropfenweise und unter Rühren mit 10 ml 1/10 n benzolischer J_2-Lösung versetzt, wobei sich die Farbe von rotbraun nach gelbgrün ändert. Man engt die Lösung im Vakuum ein und fällt das entstandene $JCo(CO)_2DP$ mit Petroläther aus.

Ausbeute: 210 mg (65 % d.Th.)

$JCo(CO)_2(C_6H_5)_2P\text{-}C_2H_4\text{-}P(C_6H_5)_2$ (640,30)

Ber.: Co 9,21; C 52,52; H 3,78; P 9,68; J 19,82;
Gef.: Co 9,33; C 52,06; H 3,98; P 9,45; J 19,75.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskop. in Benzol):

Ber.: 640,30

Gef.: 602

$JCo(CO)_2DP$ löst sich mit gelbgrüner Farbe in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der Paraffine und Cycloparaffine.

Leitfähigkeit in THF: außerhalb des Meßbereichs

Magnetische Messung nach Gouy:

diamagnetisch

3. Darstellung von $Na[Co(CO)_2DP]$.

300 mg (0,29 mMol) $[Co(CO)_2DP]_2$ werden in 100 ml THF gelöst und 2-3 Stunden mit 50 g 0,5 %igem Natriumamalgam geschüttelt. Nach beendeter Reaktion ist die anfangs tiefrote Lösung gelb-orange gefärbt. Man dekantiert vom Amalgam ab und filtriert durch eine G4-Fritte. Anschließend engt man das Filtrat ein und fällt $Na[Co(CO)_2DP]$ in Form glänzender zitronengelber Nädelchen mit Petroläther aus.

Ausbeute: 280 mg $Na[Co(CO)_2DP] \cdot 2$ THF (71 % d.Th.)

$Na[Co(CO)_2(C_6H_5)_2P\text{-}C_2H_4\text{-}P(C_6H_5)_2] \cdot 2$ THF (680,597)

Ber.: Na 3,38; Co 8,66; C 63,53; H 5,92; P 9,10;

Gef.: Na 3,12; Co 8,52; C 63,07; H 5,43; P 8,97.

$Na[Co(CO)_2DP]$ löst sich leicht in Aceton und THF, wenig in Diäthyläther und praktisch nicht in Petroläther und Cyclohexan. Aus THF kristallisiert es mit 2 Mol Kristall-THF, die sich auch im Hochvakuum nicht entfernen lassen.

Sowohl in Lösung als auch in Substanz ist es außerordentlich luftempfindlich.

Leitfähigkeit in THF: 19,0 mg $Na[Co(CO)_2DP]\cdot 2THF$ in 20,06 ml THF

$$\varkappa_{20^\circ} = 1{,}688 \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$$
$$v = 718\ l\ Mol^{-1}$$
$$\mu = 120{,}7\ cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$$

Magnetische Messung nach Gouy:

diamagnetisch

4. Umsetzung von $Na[Co(CO)_2DP]$ mit $Hg(CN)_2$

Zur weiteren Charakterisierung werden 150 mg (0,22 mMol) $Na[Co(CO)_2DP]$ in 30 ml THF gelöst und mit einer Lösung von 28 mg $Hg(CN)_2$ (0,11 mMol) in 30 ml THF versetzt. Nach Zugabe von etwas H_2O fällt sofort schwerlösliches $Hg[Co(CO)_2DP]_2$ aus, das, wie das IR-Spektrum beweist, identisch mit dem aus $Hg[Co(CO)_4]_2$ und DP dargestellten Produkt ist.

IX. Umsetzungen von $K[Co(CO)_4]$ und $K[Co(CO)_3PPh_3]$ mit KCN in flüss. NH_3.

1. Umsetzung von $K[Co(CO)_4]$ mit KCN in flüss. NH_3.

Einwaage: 155 mg (0,74 mMol) $K[Co(CO)_4]$ und
650 mg (10 mMol) KCN

Lösungsmittel: 25-30 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 6 Wochen

Gasanalyse: kein Gas

Nach 6-wöchiger Reaktionsdauer hat sich in geringer Menge eine gelbliche Verbindung gebildet, die, wie aus dem Spektrum

zu entnehmen ist, mit der aus $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$ und KCN entstehenden Substanz identisch sein dürfte.

2. Umsetzung von $K[Co(CO)_3PPh_3]$ mit KCN in flüss. NH_3.

Einwaage: 193 mg (0,44 mMol) $K[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]$ und
650 mg (10 mMol) KCN

Lösungsmittel: 25-30 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120^o

Reaktionszeit: 6 Wochen

Gasanalyse: kein Gas

Es entsteht in geringer Menge der unter IX,1 dargestellte Cyanokomplex.

Ausbeute: ca. 15 mg

Zusammenfassung

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit dem Reaktionsverhalten einiger reiner Metallocene bzw. gemischter Cyclopentadienyl-Kohlenoxid-Komplexe des Eisens, Kobalts und Nickels gegenüber flüssigem NH_3 und Lösungen von KCN in flüssigem NH_3.

Während $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$ und $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ mit KCN in flüssigem NH_3 unter Erhaltung der Oxydationsstufe die Cyanokomplexe $K_4[Fe(CN)_6]$ bzw. $K_2[Ni(CN)_4]$ bilden, konnte im Falle des $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$ die Existenz des bisher unbekannten $K_4[Co(CN)_6]$ wahrscheinlich gemacht werden.

Die dimeren, gemischten Cyclopentadienyl-Kohlenoxid-Komplexe $[\overset{+I}{Fe}(CO)_2C_5H_5]_2$ bzw. $[\overset{+I}{Ni}(CO)C_5H_5]_2$ unterliegen dagegen mit flüssigem NH_3 und Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 der Valenzdisproportionierung , z.B. im Sinne der Gleichungen

$$2\,[\overset{+I}{Fe}(CO)_2C_5H_5]_2 + 6\,NH_3 \longrightarrow 2(\pi\text{-}C_5H_5)_2\overset{+II}{Fe} + [\overset{+II}{Fe}(NH_3)_6][\overset{-II}{Fe}(CO)_4] + 4\,CO$$

und

$$[\overset{+I}{Ni}(CO)C_5H_5]_2 + 8\,NH_3 \longrightarrow [\overset{+II}{Ni}(NH_3)_6]\,(C_5H_5)_2 + \overset{\circ}{Ni}(CO)_2(NH_3)_2$$

bzw.

$$[\overset{+I}{Ni}(CO)C_5H_5]_2 + 6\,KCN \longrightarrow K_2[\overset{+II}{Ni}(CN)_4] + K_2[\overset{\circ}{Ni}(CO)_2(CN)_2] + 2\,KC_5H_5.$$

Ebenfalls unter Valenzdisproportionierung verläuft die Reaktion von $[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ mit 1,2-Bis(diphenylphosphin)-äthan (DP), wobei $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$ und $Fe(CO)_3DP$ entstehen, während mit dem dreizähnigen Liganden Tripyridyl(2,2',2'') Bildung des bisher noch nicht bekannten $Fe(CO)_2$tripy erfolgt,

das sich als echtes Substitutionsprodukt des $Fe(CO)_5$ erweist.

Im zweiten Teil der Arbeit wird das Verhalten der beiden Kohlenoxid-Dien-Komplexe $[Co(CO)_2C_6H_8]_2$ (C_6H_8 = Cyclohexadien(1,3)) und $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ ($nor\text{-}C_7H_8$ = Norbornadien) gegenüber N- und P-Liganden untersucht.

Während bekanntlich $Co_2(CO)_8$ mit N-Basen zu komplexen Co(+II)-Kationen und $[Co(CO)_4]^-$ - Anionen disproportioniert, konnten bei den Umsetzungen von $[Co(CO)_2C_6H_8]_2$ mit den N-Heterocyclen bipy, phen und tripy erstmalig Verbindungen mit komplexen Co(+I)-Kationen der Zusammensetzung $[\overset{+I}{Co}(bipy)_3][\overset{-I}{Co}(CO)_4]$, $[\overset{+I}{Co}(phen)_3][\overset{-I}{Co}(CO)_4]$, $[\overset{+I}{Co}(tripy)_2][\overset{-I}{Co}(CO)_4]$ zugänglich gemacht werden.

Bemerkenswerterweise läßt sich im $[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2$ das Norbornadien gemäß

$$[Co(CO)_2nor\text{-}C_7H_8]_2 + 2\ D \longrightarrow [Co(CO)_2D]_2 + 2\ nor\text{-}C_7H_8$$

(D = bipy, phen, DP, TP)

durch N- und P-Liganden ersetzen, wobei erstmalig Dicarbonylkobalt(0)-Verbindungen erhalten wurden, die sich auf Grund ihrer Eigenschaften als echte Substitutionsprodukte des $Co_2(CO)_8$ erweisen.

$[Co(CO)_2DP]_2$ wird durch J_2 zum kovalenten $JCo(CO)_2DP$ oxydiert, mit metallischem Natrium dagegen zum salzartigen $Na[Co(CO)_2DP]$ reduziert. Letzteres läßt sich mit $Hg(CN)_2$ in $Hg[Co(CO)_2DP]_2$ überführen, das auch durch direkte CO-Substitution aus $Hg[Co(CO)_4]_2$ erhalten werden kann.

Die Strukturen sämtlicher neuer Verbindungen werden an Hand der IR-Spektren ausführlich diskutiert.

Lebenslauf

Werner Aquila,
geboren am 15. April 1939 in Nürnberg
als Sohn des Werkmeisters August Aquila
und seiner Ehefrau Babette, geb. Seyschab.

Schulbildung und Studium:

1946-1950 Volksschule in Nürnberg
1950-1959 Oberrealschule an der Wölckernstraße
in Nürnberg, Reifezeugnis dieser Schule
vom 15. Juli 1959.

Seit dem Wintersemester 1959/60 Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 25. Mai 1962
Diplomchemiker-Hauptexamen am 21. Dezember 1964
Diplomarbeit vom Februar 1964 - Dezember 1964:
Zur Kenntnis der Substitutionsreaktionen an verschiedenen Kobaltcarbonylverbindungen.

Seit Februar 1964 als wissenschaftliche Hilfskraft
am Institut für Anorganische Chemie II
der Universität Erlangen-Nürnberg.

BAMBERGER FOTODRUCK · Rudolf Rodenbusch